

平成 25 年度
商用再処理施設における機器の
腐食に関する試験研究
受託研究成果報告書

平成 26 年 3 月

独立行政法人 日本原子力研究開発機構

本報告書は、旧独立行政法人原子力安全基盤機構からの委託研究として独立行政法人日本原子力研究開発機構が実施した「平成 25 年度 商用再処理施設における機器の腐食に関する試験研究」の成果をとりまとめたものです。

本報告書の複製、転載、引用等には、原子力規制庁の承認が必要です。

平成 25 年度 商用再処理施設における機器の腐食に関する試験研究
受託研究成果報告書

目次

1. まえがき	1-1
1.1 事業の目的、経緯	1-1
1.2 全体計画	1-1
1.3 実施概要	1-2
1.4 実施体制	1-3
2. デポジットの腐食への影響評価試験	2-1
2.1 検討すべきメカニズムの考察	2-1
2.1.1 デポジットの性質に関する調査	2-1
2.1.2 デポジット中での Pu 及び Np の濃縮	2-2
2.1.3 デポジット中での Ru の濃縮	2-3
2.1.4 デポジット中での材料中から溶出した Cr の濃縮	2-3
2.1.5 デポジットの偏在により生じる電位差	2-4
2.1.6 デポジットの偏在（発熱元素の偏在）により生じる温度差	2-4
2.1.7 デポジット下における酸素欠乏雰囲気形成	2-5
2.2 コールド模擬デポジットの試作	2-11
2.2.1 模擬溶液組成の検討	2-11
2.2.2 試作方法	2-12
2.2.3 試作結果	2-13
2.2.4 物性調査結果	2-13
2.3 模擬デポジットを用いた腐食試験方法の検討	2-27
2.3.1 試験に用いる模擬デポジットの検討	2-27
2.3.2 模擬デポジットを用いた腐食試験方法の検討	2-27
2.4 模擬デポジットを用いた減圧下沸騰浸漬腐食試験	2-30
2.4.1 供試材料及び試験片	2-30
2.4.2 腐食試験用模擬溶液組成の検討	2-30
2.4.3 試験装置及び試験条件	2-31
2.4.4 試験結果	2-31
2.5 まとめ	2-40

3.	デポジット以外の溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験	3-1
3.1	非放射性模擬高レベル廃液を使った浸漬腐食試験	3-1
3.1.1	試験溶液	3-1
3.1.2	供試材料および試験片	3-1
3.1.3	試験装置	3-1
3.1.4	試験条件	3-1
3.1.5	試験結果	3-1
3.2	減圧下における運転条件の腐食への影響評価試験	3-11
3.2.1	試験方法	3-11
3.2.2	バナジウム価数変化試験結果	3-19
3.2.3	減圧下浸漬腐食試験結果	3-30
3.2.4	減圧下伝熱面腐食試験結果	3-56
3.2.5	減圧下における運転条件の腐食への影響の考察	3-64
3.3	常圧環境下における亜硝酸の分析法構築のための検討	3-65
3.3.1	サンプリング法及び亜硝酸化学分析法の検討	3-65
3.3.2	濃度既知の溶液を用いた亜硝酸濃度測定	3-67
3.3.3	常圧条件下腐食試験環境への適用検討	3-71
3.3.4	腐食試験環境での亜硝酸定量に関する考察	3-76
3.3.5	硝酸-亜硝酸溶液中のVの酸化還元に関する考察	3-77
3.3.6	亜硝酸の挙動に関する考察	3-83
3.4	硝酸溶液中の金属イオンの腐食への影響評価方法の検討	3-95
3.4.1	酸化物イオン濃度の評価方法の検討	3-95
3.4.2	亜硝酸濃度の評価方法の検討	3-97
3.4.3	温度の評価方法の検討	3-98
3.5	まとめ	3-104
4.	電気化学データ取得装置の整備及び性能確認	4-1
4.1	装置概要	4-1
4.2	性能確認	4-1
4.3	ネプツニウムの調達方法の検討	4-7
4.4	まとめ	4-8
5.	外部専門家のレビュー	5-1
6.	あとがき	6-1

1. まえがき

1.1. 事業の目的、経緯

本研究は、事業者が実施した商用再処理施設の機器特有の劣化事象に関する高経年化対策の妥当性を原子力安全基盤機構殿が確認するために必要となるデータの収集及び技術評価マニュアルの整備を目的とし、平成 24 年度から平成 28 年度までの 5 年間で完了させる事業である。

我が国の商用再処理施設の主工程は海外の先行商用再処理施設の技術を導入し、設計・建設されたが、近年、海外の事業者及び規制機関において、高レベル廃液濃縮缶の寿命にはデポジットの形成及び溶液中のネプツニウムが大きく影響すること、また亜硝酸の挙動が重要であることが報告されている。

本研究は、我が国の商用再処理施設に導入された減圧条件で運転するステンレス鋼製の高レベル廃液濃縮缶の腐食メカニズム及び腐食支配因子の影響に関する技術的知見を試験研究により取得し、これらの知見に基づいて硝酸溶液中のステンレス鋼において発生する粒界腐食の腐食進展評価式を策定するとともに、事業者の高経年化対策の妥当性確認のための技術情報基盤として整備することを目的とする。

平成 24 年度には、本事業を日本原子力研究開発機構が受託し、この目的を達成するための試験計画の策定及び試験装置の整備を行った。平成 25 年度は、平成 24 年度に策定した試験計画に基づき、整備した試験装置等を用いて、試験研究を開始するとともに、必要な試験装置の整備を継続する。

1.2. 全体計画

本研究においては、減圧操作により沸点を下げた加熱濃縮する商用再処理施設の高レベル廃液濃縮缶を想定し、缶内に生成するスラッジが堆積しデポジットとなった状態がステンレス鋼の腐食進展傾向に及ぼす影響を確認するとともに、濃縮缶の底部、加熱ジャケット壁部及び加熱コイル部を想定して、デポジットとして沈殿した状態（全面堆積及び一部堆積）を模擬した浸漬腐食試験や伝熱面腐食試験を行う。また、溶液組成（酸濃度、塩濃度、高酸化性イオン及びガンマ線）及び運転条件（溶液温度及び減圧度）が腐食に及ぼす影響を明らかにし、高酸化性イオンの再酸化挙動及び亜硝酸の挙動を適切に反映した複数の高酸化性イオンが共存する系の腐食進展評価式を構築することを目的として、非放射性の高酸化性イオンを用いて上記の運転パラメータを変化させた浸漬腐食試験及び伝熱面腐食試験を行うとともに、各条件のうち代表的な条件における亜硝酸濃度、腐食加速金属イオンの原子価を測定し再酸化挙動を確認し、評価する。さらに、実機環境を評価及び模擬金属イオンを使用した試験結果、腐食進展評価式を検証するためにネプツニウムに関する電気化学データ等を取得する。

平成 25 年度は、平成 24 年度に策定した試験計画に基づき、整備した試験装置等を用いて、試験研究を開始するとともに、必要な試験装置整備を継続する。

1.3. 実施概要

(1) デポジットの腐食への影響評価試験

腐食に及ぼすデポジットの影響に関する検討を行うため、試験に用いるコールド模擬デポジット（硝酸塩）の調整方法を検討して試作し、その物性を調べる。また、デポジットが腐食に及ぼすメカニズム解明及び影響の評価をするための試験方法及び条件について検討し、必要な消耗品を購入し、試作した模擬デポジットを用いて減圧下浸漬腐食試験を開始し、これらのメカニズムの可能性を検証するためのデータ取得を開始する。検討すべきメカニズムの例として、以下が挙げられる。

- ・デポジット中での Pu 及び Np の濃縮
- ・デポジット中での Ru の濃縮
- ・デポジット中での材料中から溶出した Cr の濃縮
- ・デポジットの偏在により生じる電位差
- ・デポジットの偏在（発熱元素の偏在）により生じる温度差
- ・デポジット下における酸素欠乏雰囲気形成

なお、平成 24 年度に購入したステンレス鋼の板材を使用して試験に使用する試験片の加工を行う。

(2) デポジット以外の溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験

減圧環境下（沸騰/非沸騰、伝熱面/浸漬）における温度、減圧度、硝酸濃度、バナジウム等の複数の高酸化性イオンの原子価別の濃度が腐食速度、反応速度定数、活性化エネルギー等に及ぼす影響に関するデータを取得するための試験を開始し、データを取得する。あわせて、必要な器材、消耗品を購入して常圧環境下における亜硝酸の分析法構築のための検討を行う。さらに、硝酸溶液中の金属イオンの腐食への影響評価方法を検討するため、常圧環境/減圧環境、沸騰/非沸騰、伝熱面/浸漬における硝酸濃度、亜硝酸濃度、硝酸塩濃度及びバナジウム等の複数の高酸化性イオンの原子価別の濃度等のパラメータが腐食速度、反応速度定数、活性化エネルギー等に及ぼす影響について必要なワークステーションを整備し、シミュレーション計算手法を用いて検討を行う。

(3) 電気化学データ取得装置の整備及び性能確認

平成 24 年度に製作した電気化学データ取得装置をグローブボックスに設置する。設置後、必要な消耗品を購入し、模擬核種を使用して減圧下における吸光スペクトル、自然浸漬電位及び分極曲線を取得し、装置の性能確認を行う。また、原子価変化に関するデータを取得するための装置についても整備し、模擬核種を用いた性能試験を行う。なお、試験に伴い発生した放射性廃棄物は適切に処理処分する。

また、平成 26 年度よりネプツニウムの電気化学データの取得及びネプツニウムを使用した腐

食試験を開始できるように、必要なネプツニウムを調達する方法について検討を行う。

1.4. 実施体制

本研究は、安全研究センターを筆頭とし、その指揮の下で原子力基礎工学研究部門 燃料・材料工学ユニット 防食材料技術開発グループ及び湿式分離プロセス化学研究グループが連携して実施した。なお、試験研究の一部については、埼玉大学、株式会社 UI 技研及び株式会社化研に再委託して実施した。

なお、本研究の成果は安全規制の技術的な根拠に資することから、研究成果の客観性、公正性をより高めるために試験計画及び試験により得られた成果については外部専門家のレビューを受けた。

2. デポジットの腐食への影響評価試験

第2章では、高レベル廃液濃縮缶の運転中に生成するデポジットの腐食への影響を評価するための試験を実施するに当たり、デポジットの堆積を想定した場合に検討すべきメカニズムに関する考察、模擬試験に用いるためのコールド模擬デポジットの試作に関する検討と実際に模擬溶液を用いて試作した結果について述べる。さらに、模擬デポジットを用いた腐食試験方法について検討するとともに、実機相当条件において減圧下での沸騰浸漬腐食試験を実施した結果について述べる。

2.1 検討すべきメカニズムの考察

2.1.1 デポジットの性質に関する調査

六ヶ所再処理施設の“高レベル廃液濃縮缶”（以下“濃縮缶”と記す）^(参2.1-1,2)では、2基設置された濃縮缶はいずれもケトル型であり、英国の高レベル廃液蒸発缶（Highly Active Evaporator）とほぼ同じ構造で、減圧条件で蒸発濃縮を行うものである。蒸気加熱コイルは6つの加熱コイル（上部及び下部それぞれに3つのコイル）と底部蒸気ジャケットがある。高さは約12m、外形は3.4m、容積は約22m³である。材料は、再処理規格の極低炭素ステンレス鋼R-SUS304ULCが用いられている。加熱蒸気は130℃、蒸発缶内部は約7kPa（約50Torr）の減圧で、溶液温度は約50℃である。なお、濃縮缶に供給される抽出廃液には、抽出剤であるTBP（トリブチリン酸）の放射線による分解生成物であるリン酸が含まれ、後述するように沈殿の挙動に影響を及ぼすことが考えられる。このように比較的低温で減圧濃縮を行う場合は、ストロンチウムバリウム硝酸塩（SrBa(NO₃)₄）の沈殿（スラッジ）が生成する^(参2.1-3)。もし抽出剤に由来するリン酸が含まれる場合には、モリブドリン酸（PMo₁₂O₄₀³⁻）が沈殿する^(参2.1-3,4)。これらの沈殿物は、濃縮中の濃縮度の増加に伴って生成量が増加する^(参2.1-3)。なお、実際の抽出廃液に含まれるストロンチウムは、ベータ崩壊に伴う崩壊熱により自己発熱していると考えられる。

一方、東海再処理施設の“高放射性廃液蒸発缶”（以下“蒸発缶”と記す）^(参2.1-5)では、2基設置された蒸発缶はいずれもケトル型であり、蛇行した羊腸管の形状をした蒸気加熱配管が上段、中断、下段の3つある。また、底面と側面にはそれぞれ加熱ジャケットがある。材料は、25Cr-20Ni系のURANUS65ステンレス鋼が用いられている。仏国の高レベル廃液の蒸発缶と同じくホルムアルデヒドを用いた硝酸分解プロセスを採用し、常圧で硝酸濃度を約3mol/dm³に維持しながら高レベル廃液の濃縮を行っている。この条件で蒸発濃縮を行うと、モリブデン酸ジルコニウム（ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂）の沈殿が生成する^(参2.1-4,6)。モリブデン酸ジルコニウムは、低硝酸濃度、高温の条件で沈殿する^(参2.1-3)ため、沈殿を抑えるには酸濃度を約6mol/dm³等に高くする必要がある^(参2.1-4)。なお抽出廃液にリン酸が含まれる場合で、減圧濃縮ではなく常圧濃縮を行った場合には、リン酸ジルコニウムの沈殿が生成すると報告されている^(参2.1-7)。したが

って、リン酸が含まれる場合の沈殿挙動は、温度、濃縮度、硝酸濃度などの条件によって変化すると考えられる。

以上のような沈殿は、濃縮缶内下部や下流の配管等へ移行し、滞留部等に付着してデポジットとなる。デポジットは放射性元素を含むため、付着部では線量率が高くなることと、自己発熱により温度が上昇することから、ホットスポット^(参 2.1-8,9)と呼ばれることがある。ただし、実機にデポジットやホットスポットが生成した場合、沈殿の溶解特性を用いて洗浄除去される^(参 2.1-10)。すなわち、ストロンチウム-バリウム硝酸塩の溶解度は硝酸濃度が低いほど増加するため、約 6mol/dm^3 以下ではほとんど溶解する^(参 2.1-3)。また溶解させるには、強アルカリ水溶液と接触させてモリブデン酸を溶解させたのち、ゲル状となった水酸化ジルコニウムを酸性水溶液に溶解する^(参 2.1-4)。

以上の調査結果に基づき、沈殿の種類と生成条件の関係をまとめ、文献情報から得られた沈殿の粒径や溶解法を追記したものを表 2.1.1-1 に示す^(参 2.1-3,4,7,11)。表 2.1.1-1 で、モリブデン酸ジルコニウムの生成にリン酸が必要か否かについては現時点での知見がないため、コメントなしとした。減圧濃縮運転の濃縮缶の場合は、主にストロンチウム-バリウム硝酸塩が沈殿生成物と考えられる。

図 2.1.1-1 にデポジットの生成による腐食影響として考えられる内容の概念を示す。ストロンチウム-バリウム硝酸塩のほかにも、高温条件で沈殿するモリブデン酸ジルコニウムも考慮に含める。濃縮缶内でも表面温度が高い加熱ジャケットや加熱コイルの表面に上記のデポジットが生成した場合を考える。デポジットの生成により、金属表面では、溶液の対流阻害や自己発熱による温度上昇、金属から溶出した元素の濃縮や硝酸塩による金属イオンの酸化及び放射線や酸化剤（還元反応する化学種）の減少による腐食反応への影響、デポジットがない部位との間での温度差や濃淡差による電位差の発生が考えられる。また、高温条件で沈殿するモリブデン酸ジルコニウム（図 2.1.1-1 中の「Mo 酸 Zr」）が金属表面に付着し腐食に影響を及ぼす可能性も考えられる。これらの調査結果を踏まえて、2.1.2 項以降で、デポジットの腐食影響において検討すべきメカニズムについて考察する。

2.1.2 デポジット中での Pu 及び Np の濃縮

金属表面に生成した難溶性のデポジット（沈殿物膜）下において、デポジットを透過するイオンに陽イオンか陰イオンかの選択性がある場合には、沖合とデポジット下とで組成の異なる電解質環境になる。本研究の場合は、陰イオンとしては硝酸イオンが考えられ、陽イオンとしては多種の金属イオンが考えられる。水溶液中でデポジットの陰イオンの選択透過性に関する検討例がある^(参 2.1-12)が、陽イオンの選択透過性を示すデポジットは見つかっていないとされている^(参 2.1-12)。高レベル廃液中に含まれる Pu や Np は酸化還元電位が高く、その高い酸化力により腐食を加速することがこれまでの研究により示されている^(参 2.1-13,14)。これらのイオン（陽イオン）がデポジットの選択透過性等によって金属表面に濃縮する可能性について考察する。概念

図を図 2.1.2-1 に示す。ストロンチウム-バリウム硝酸塩またはモリブデン酸ジルコニウムから構成されるデポジットを考えた場合、陽イオンまたは陰イオンの選択透過性を示すか否かについての検討例はない。しかし、デポジットが主として微細な粒子であるストロンチウム-バリウム硝酸塩で構成される場合、粒子間にすき間があって溶液が流れることができ、イオンの移動は容易にできると考えられる。また、実機の事例では、濃縮缶の底部において最高 105°C が測定され、溶液の約 50°C よりも高温であった(参 2.1-15)。このように高温の金属表面に向かって低温の沖合側から陽イオンがデポジット中を拡散する可能性は低いと考えられる。したがってこの場合には、Pu や Np の陽イオンが金属表面で濃縮する可能性は低いと考えられる。一方、デポジットが主として極めて微細な粒子であるモリブデン酸ジルコニウムで構成される場合、緻密なデポジットが形成すると考えられるため、イオンの移動は困難と考えられる。ただし、沈殿物が生成した時に Pu が付着するとの報告があり(参 2.1-7)、沖合の溶液中よりもデポジット中の方が、Pu 濃度が高くなる可能性は考えられるが、Np については検討例がない。以上から、デポジットに付着する場合のほかに Pu や Np がデポジット中で濃縮する可能性は低いと考えられる。

2.1.3 デポジット中での Ru の濃縮

前項で記述した Pu 及び Np と同様に、Ru も高レベル廃液中に含まれ、酸化還元電位が高いことから腐食を加速することがこれまでの研究により示されている(参 2.1-16)。図 2.1.3-1 に示した概念図のように、Ru の陽イオンがデポジットの選択透過性等によって金属表面に濃縮するか否かに関する知見はない。前述と同様に、デポジットが主として微細な粒子であるストロンチウム-バリウム硝酸塩で構成される場合には、粒子間のすき間をイオンが容易に移動することができ、また高温の金属表面に向かって低温の沖合側から Ru イオンがデポジット中を拡散する可能性は低いことから、Ru の陽イオンが金属表面で濃縮する可能性は低いと考えられる。Ru の挙動は複雑であり、金属表面等に RuO₂ として付着する可能性がある。以上から、金属表面等への付着のほかに、Ru がデポジット中で濃縮する可能性は低いと考えられる。

2.1.4 デポジット中での材料中から溶出した Cr の濃縮

ステンレス鋼製再処理機器が硝酸溶液によって溶解すると、図 2.1.4-1 に示すように、その主要成分である Fe、Cr、Ni が溶液中に溶出する。Cr はⅢ価で溶出するが、高濃度の沸騰硝酸中ではⅥ価に酸化される(参 2.1-16)。この Cr(Ⅵ)は、上述の Pu、Np、Ru と同様に、酸化還元電位が高いため、腐食を加速することが知られている(参 2.1-16,17)。さらに、酸濃度だけではなく硝酸塩濃度が高い場合にも Cr がⅢ価からⅥ価に酸化されることが明らかとなっている(参 2.1-18,19)。したがって、ステンレス鋼から溶出した Cr がデポジット内で滞留し、デポジットの主要な成分と考えられるストロンチウム-バリウム硝酸塩に由来する高い硝酸塩濃度によって Cr(Ⅵ)に酸化されれば、さらに溶出が促進されて Cr が濃縮していく可能性が考えられる。なお、硝酸

塩の種類によって Cr(VI) への酸化速度が異なることも示されている(参2.1-19)ので、ストロンチウム-バリウム硝酸塩の場合の Cr(VI) への酸化速度を求める必要があるとともに、後述するように腐食試験において硝酸塩を考慮する場合にはネオジウムの硝酸塩を用いる例があるので、ネオジウム硝酸塩についても Cr の酸化への寄与を調べておく必要がある。ただし、ストロンチウム-バリウム硝酸塩は粒状であって金属イオンはそのすき間を容易に流動できるので、金属表面で Cr の濃縮が発生しても濃度勾配に沿って低濃度側に流出すると考えられ、この観点から Cr が濃縮する可能性は低いと考えられる。

2.1.5 デポジットの偏在により生じる電位差

金属表面に生成したデポジット下では、デポジット内部の流動が著しく阻害されてデポジット内と沖合の溶液中とで濃度差が生じる場合や、ポジットを透過するイオンに陽イオンか陰イオンかの選択性がある場合が考えられ、その結果沖合とデポジット下とで組成の異なる電解質環境になると考えられる。その概念を図 2.1.5-1 に示す。したがって、デポジットとして高レベル廃液濃縮缶の底に堆積する場合を考えると、デポジットの上面位置よりも上部では溶液のみに接し、それよりも下部ではデポジットと溶液に接する。その両者間では電位差が生じ、電位差腐食が生じる可能性が考えられる。そこで、それぞれの環境を模擬した条件での電気化学測定を行うとともに、模擬デポジットを用いて溶液中とデポジット中とで腐食試験を行って比較することが必要と考えられる。

2.1.6 デポジットの偏在（発熱元素の偏在）により生じる温度差

金属表面に生成したデポジット下では、対流が阻害され除熱能力が低下することと、液深による水頭圧のために飽和温度（沸点）が上昇するため、溶液中に比べて温度が上昇しやすくなると考えられる。実機の事例では、高レベル廃液濃縮缶の底部で最高 105°C が測定されている(参2.1-15)。したがって、デポジットがなく十分な溶液の対流によって除熱されている部分に比べて、デポジット下の除熱されにくい部分では温度が上昇し、両者の間で温度差が生じる可能性がある。この温度上昇を検討するには、デポジットの熱物性データ（熱伝導率等）を調べる必要がある。さらに、ストロンチウム-バリウム硝酸塩には Sr-90 が含まれていると考えられ、これはベータ崩壊により 0.546 MeV のエネルギーを発する。なお、日本原燃が実施した解析では、Sr-90 の崩壊熱によるデポジットの発熱密度を $61.6 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ と仮定した(参2.1.15)。この崩壊熱による温度上昇についても改めて検討する必要がある。したがって、デポジット下で、上記の機構を考慮して、どの程度の温度上昇が見積もられるかに関する検討を行う必要がある。そのうえで、それぞれの環境や温度での電気化学試験や腐食試験を行って、腐食への影響を検討する必要がある。

2.1.7 デポジット下における酸素欠乏雰囲気形成

一般的な水溶液中での鉄鋼材料の腐食では、デポジット（この場合は主に鉄さび等）の下において、カソード反応に寄与する溶存酸素の濃度が低下し、水溶液中に含まれる塩化物イオンのデポジット下への濃縮や pH の低下が生じることにより、図 2.1.7-1 に示すような^(参 2.1-20)金属の溶解が進行するすきま腐食の発生事例が多い。本研究の環境である硝酸溶液中では、カソード反応に寄与する化学種は主として硝酸イオンであり、溶存酸素も寄与していると考えられる。したがって、図 2.1.7-2 に示すように硝酸イオン及び酸素が共にデポジット下で欠乏する場合には、上記のすきま腐食のような腐食の促進が生じるかもしれない。ただし、ストロンチウム-バリウム硝酸塩は粒状であって金属イオンはそのすき間を容易に流動できるので、金属表面で硝酸イオンが欠乏する可能性は低いと考えられる。しかし、極微細な粒子からなるモリブデン酸ジルコニウムが金属表面に付着する場合には、硝酸イオンや溶存酸素の欠乏が生じる可能性が考えられる。したがって、この場合については、試験等により腐食促進の可否について検討する必要があると考えられる。

参考文献

- (参 2.1-1) 日本原燃株式会社、“再処理施設 分離建屋高レベル廃液濃縮缶内の温度計保護管内への高レベル廃液の漏えいについて（報告）” 改正版、平成 23 年 1 月 19 日、(2011)
- (参 2.1-2) 和田史博、“再処理プラントにおける信頼性向上技術”、材料と環境、Vol. 48、No. 12、pp. 771-775 (1999)
- (参 2.1-3) T. Izumida, F. Kawamura, “Precipitates Formation Behavior in Simulated High Level Liquid Waste of Fuel Reprocessing”, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 27, No. 3, pp. 267-274 (1990)
- (参 2.1-4) 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 湿式分離プロセス科学研究グループ、“再処理プロセス・化学ハンドブック 第 2 版”、JAEA-Review 2008-037、(2008)
- (参 2.1-5) 槇彰、“東海再処理施設の腐食環境と機器の腐食速度評価”、サイクル機構技報、No. 14、pp. 39-63、(2002)
- (参 2.1-6) M. H. Lloyd, “Instabilities and Solids Formation in LWR Reprocessing Solutions”, Transactions of American Nuclear Society, Vol. 24, pp. 233-234, (1976)
- (参 2.1-7) 近藤康雄、“使用済燃料の再処理に伴い生成する高レベル放射性廃液からの沈殿生成に関する研究”、大阪大学博士論文(工学)、論第 11616 号、平成 6 年 12 月 22 日授与、(1994)
- (参 2.1-8) J. Schneider, P. Bretault, M. Masson, A. Juvenelle, E. Bosse, C. Huel, “Highly Active Liquid Waste Concentration using the Formaldehyde Denitration Process in the French Reprocessing Plants”, Proc. GLOBAL2009, Sep. 6-11, 2009, Paris, France, pp. 244-249, Paper No. 9343 (2009)

- (参 2.1-9) Health & Safety Executive, HM Nuclear Installations Inspectorate, “The storage of liquid high level wates at BNFL, Sellafield, Addendum to February 2000 Report”, (Aug. 2001)
- (参 2.1-10) M. G. Armstrong, Prof. G. Whillock, R. Field, Dr. B. Geddes, A. Fellerman, Dr. S. Shackelford, “NNL Case Study Overview: Maximising Plant Life-Time Extension of HA Evaporators for Nuclear Fuel Waste Processing”, European Nuclear Conference ENC2012, Transactions - Fuel Cycle, Manchester, United Kingdom, December 9-12, 2012, Paper No. ENC2012-A0117, (2012)
- (参 2.1-11) P. A. Anderson, “Laboratory Simulation of High-Level Liquid Waste Evaporation and Storage”, Nuclear Technology, Vol.47, No. 1, pp.173-180, (1980)
- (参 2.1-12) 坂下雅雄、佐藤教男、“金属腐食に及ぼす沈殿物膜の影響”、防食技術、Vol. 28, No. 8、pp. 450-461、(1979)
- (参 2.1-13) 武田誠一郎、永井崇之、安正三、小泉務、“硝酸プルトニウム溶液での各種金属材料の耐食性”、材料と環境、Vol. 44, No. 1, pp. 24-29、(1995)
- (参 2.1-14) 本岡隆文、山本正弘、“ネプツニウム含有硝酸溶液中でのステンレス鋼の腐食挙動材料と環境”、材料と環境、Vol. 57, No. 12, pp. 536-541、(2008)
- (参 2.1-15) 日本原燃株式会社、“再処理施設 分離建屋高レベル廃液濃縮缶内の温度計保護管内への高レベル廃液の漏えいについて(報告) 改訂版、添付資料-29 濃縮缶下部の温度上昇”、平成 23 年 1 月 19 日、(2011)
- (参 2.1-16) 竹内正行、武田誠一郎、永井崇之、小泉務、“オーステナイト系ステンレス鋼の腐食に与える核燃料再処理溶液中化学種の影響”、日本原子力学会和文論文誌、Vol. 4, No. 1、pp. 32-44、(2005)
- (参 2.1-17) 本岡隆文、加藤千明、山本正弘、“沸騰硝酸溶液中のバナジウム及びクロムイオンの再酸化速度とステンレス鋼への腐食影響”、材料と環境、Vol. 59, No. 1, pp. 18-24、(2010)
- (参 2.1-18) 蝦名哲成、山崎秀、加納洋一、加藤千明、山本正弘、渡辺豊、“高濃度硝酸塩と腐食生成物の共存がステンレス鋼腐食に及ぼす影響”、(社) 腐食防食協会 第 57 回材料と環境討論会 講演集、2010 年 10 月 20 日~22 日、沖縄県市町村自治会館、No. A-308、p. 123-126、(2010)
- (参 2.1-19) 蝦名哲成、山崎 秀、加納洋一、加藤千明、山本正弘、“沸騰高濃度硝酸塩中におけるステンレス鋼の腐食に及ぼすクロムの影響”、公益社団法人腐食防食学会 第 59 回材料と環境討論会、平成 24 年 9 月 24-26 日、旭川大雪クリスタルホール、pp. 31-34、No. A-107、(2012)
- (参 2.1-20) 腐食防食協会編、“腐食・防食ハンドブック CD-ROM 版 第 2 版”、丸善株式会社、“第 II 編腐食現象 2.4 局部腐食機構”、p. II_2_4、(2005)

表2.1.1.1-1 高しベル魔流の濃縮時に生成する沈殿の種類と生成条件の概要

生成物質名	化学式の例	生成条件				粒径	溶解法
		温度	硝酸	濃縮度	リン酸		
ストロンチウム・バリウム硝酸塩	$\text{SrBa}(\text{NO}_3)_4$	$\geq 80^\circ\text{C}$	$\geq 3\text{M}$	$\geq 5\text{-}10$ 倍	不要	数十 μm	6M以下の硝酸溶液または水
モリブドリン酸 (12-モリブド-1-リン酸)	$[\text{H}^+ \text{ or } \text{Cs}^+]_7 \cdot \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ³⁻	$\geq 80^\circ\text{C}$	$\geq 3\text{M}$	$\geq 5\text{-}10$ 倍	必要	20-40 μm	情報なし
モリブデン酸ジルコニウム	$\text{ZrMo}_2\text{O}_7 \cdot (\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	$\geq 50^\circ\text{C}$	$\leq 6\text{M}$	≤ 20 倍	-	1-2 μm	強アルカリ水溶液でモリブデン酸を溶解させたのち、ゲル状となった水酸化ジルコニウムを酸性水溶液に溶解
リン酸ジルコニウム	$\text{ZrH}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	\geq 室温	$\geq 3\text{M}$	不明	必要	不明	情報なし

(注) 硝酸濃度の単位M = mol·dm⁻³

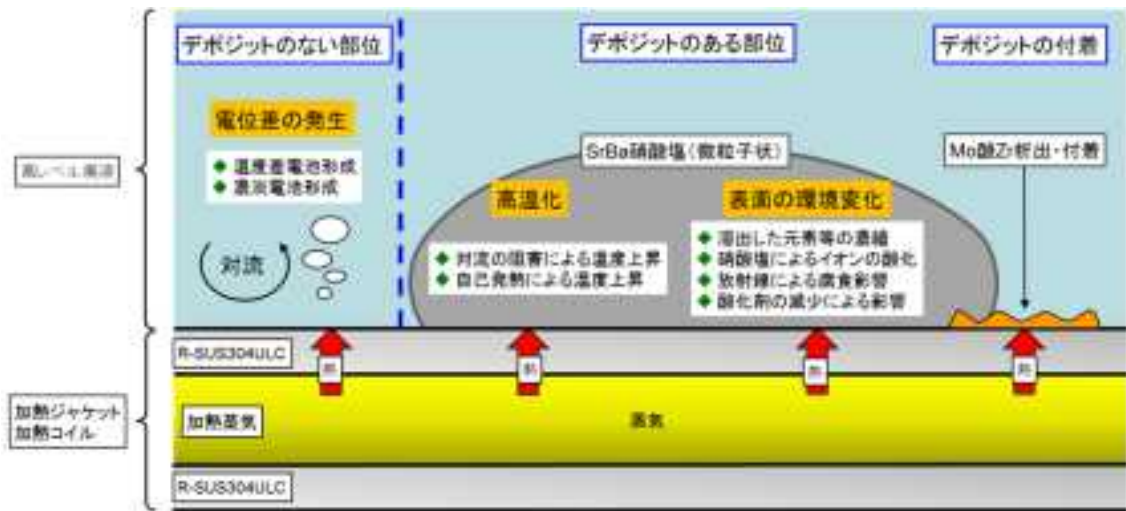


図 2. 1. 1-1 高レベル廃液濃縮缶内のデポジット生成による腐食影響の概念

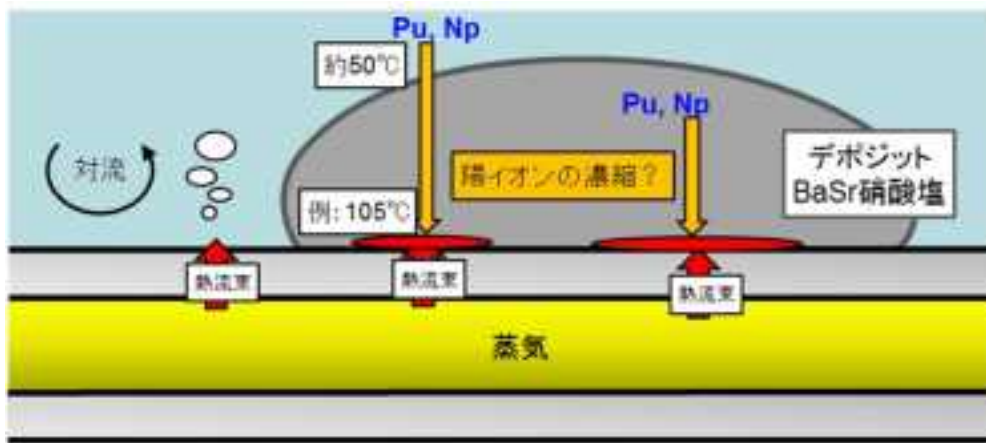


図 2. 1. 2-1 デポジット中のPu及びNpの濃縮の概念

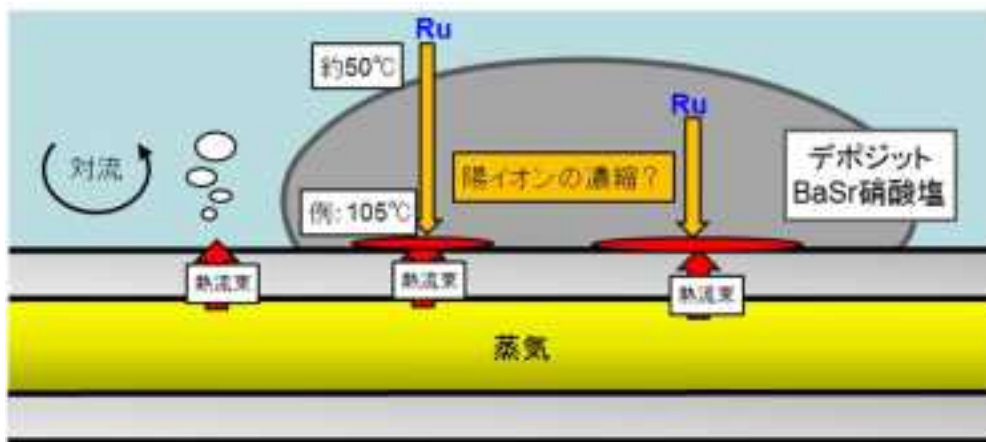


図 2. 1. 3-1 デポジット中のRuの濃縮の概念

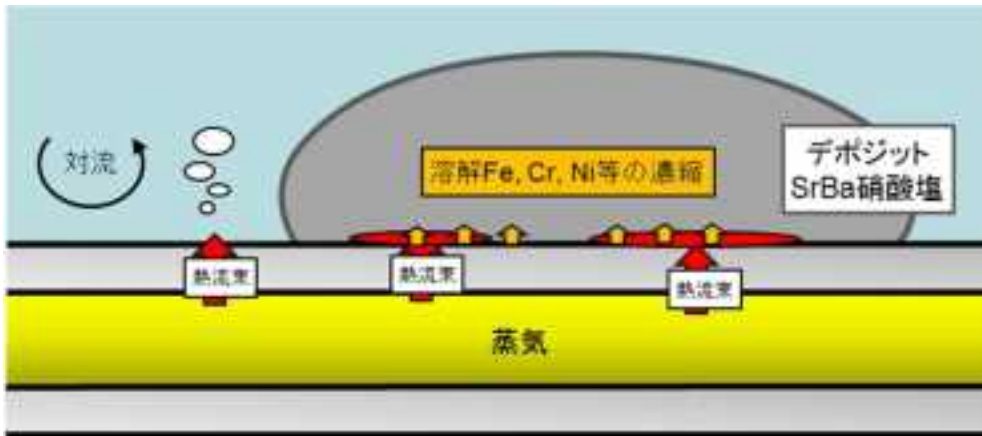


図 2.1.4-1 デポジット中の Cr 等の濃縮の概念

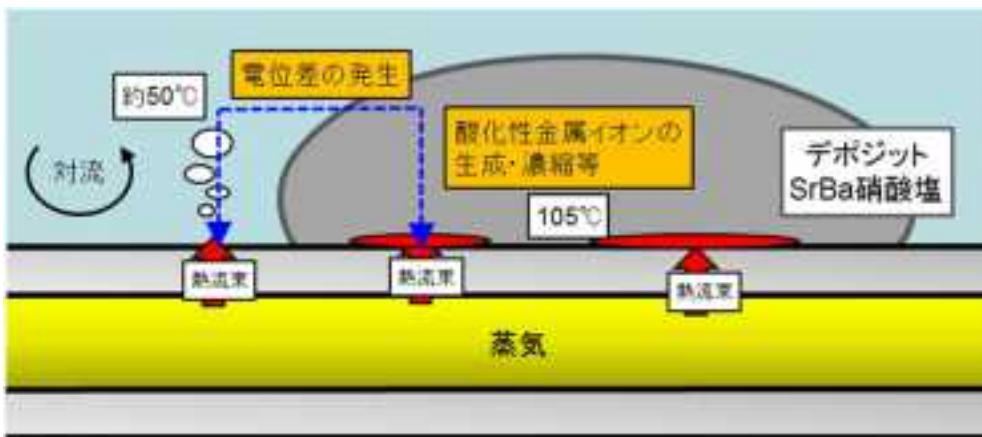


図 2.1.5-1 デポジット下とデポジット外の電位差形成の概念

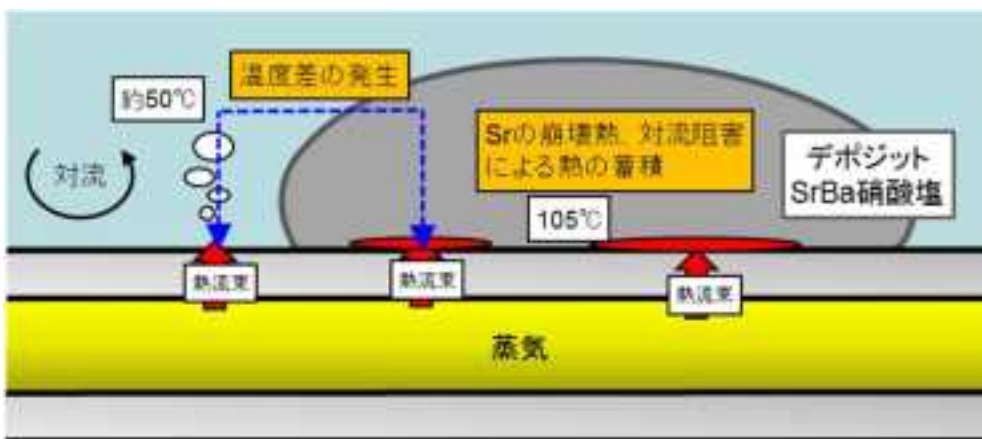


図 2.1.6-1 デポジット下とデポジット外の温度差形成の概念

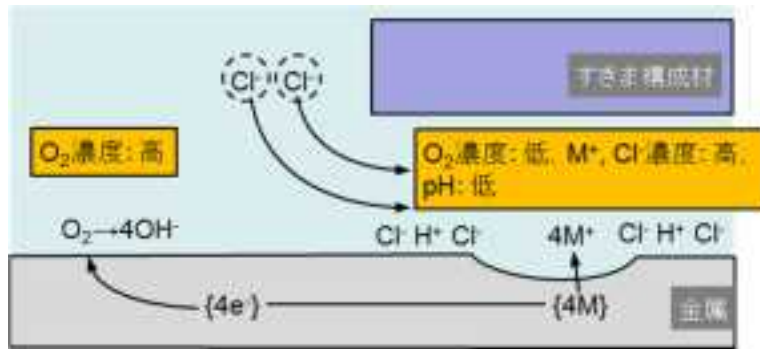


図 2.1.7-1 鉄鋼材料の水溶液中のすきま腐食の概念

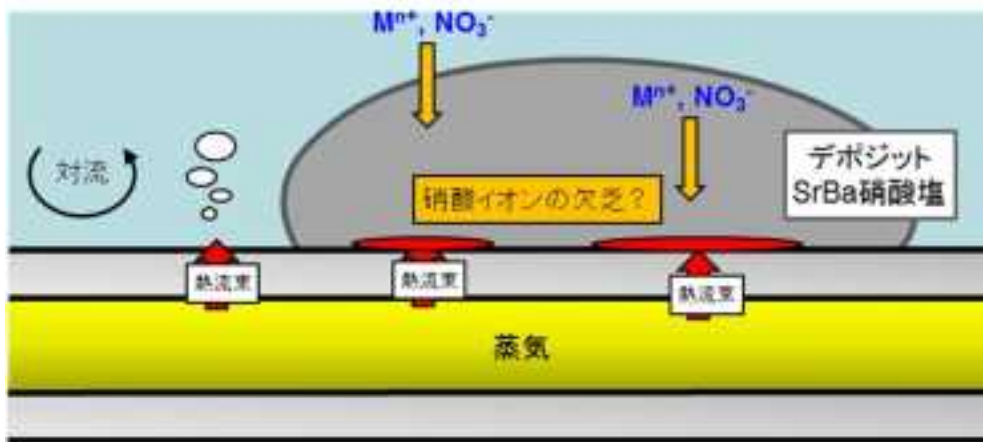


図 2.1.7-2 デポジット下におけるアニオン（硝酸イオン等）等の欠乏による腐食影響の概念

2.2 コールド模擬デポジットの試作

2.2.1 模擬溶液組成の検討

ここでは、コールド模擬デPOSIT試作の原料試験液の組成選定方法について述べる。

原料試験液は、本研究が対象としている六ヶ所再処理施設（以下、「RRP」とする）での、抽出分離行程から高レベル濃縮行程へ供給する廃液（以下、「抽出廃液」とする）を模擬したものである。そこで、以下に示す要領で抽出廃液組成を検討し、原料試験液組成を選定した。

(1) 使用済み燃料組成

公開情報^(参2.2-1)によると、RRP設計時に考慮された使用済み燃料は、PWR燃料の場合には燃焼度45,000Mwd/tU、冷却期間1,200日である。ORIGEN2を用いて使用済み燃料中の各元素の含有量を計算すると、その一部は表2.2.1-1に示す含有量になると報告されている。また、ウラン濃縮度4.5%のPWR燃料の燃焼度45,000MWD/tHM、5年冷却の条件で、ORIGEN-2-2-UPJ及びJENDL3.3に基づくライブラリORIBJ33を用いて計算された使用済み燃料中の組成は表2.2.1-2のようになると報告されている^(参2.2-2)。表2.2.1-1および表2.2.1-2に示す燃料組成を比較すると、表2.2.1-3に示すように、NbおよびAmに違いが見られるもののほぼ同等の元素含有量である。よって、表2.2.1-2に示す組成の使用済み燃料を沸騰硝酸溶液中に溶解したと考え検討を進める。

(2) 濃縮液の量、抽出廃液組成及び濃縮率

再処理工程では、使用済み核燃料を沸騰硝酸溶液中に溶解し、U及びPuの抽出分離を行った後の抽出廃液は濃縮缶へ供給され、減圧濃縮される。RRP実機における減圧濃縮度や使用済み燃料1t処理した場合に得られる液量等、高レベル濃縮廃液組成に関する情報の多くは非公開であるため、一部の公開情報^(参2.2-1)を元に、次の様に算出した。

日本原燃株式会社による報告書^(参2.2-1)に記載されている、H14年より行われた電力共通研究（以下、「電共研」とする）において使用された、六ヶ所再処理工場の高レベル濃縮廃液相当と考えられる試験液組成を表2.2.1-4に示す。表2.2.1-2に示した組成の使用済み燃料を溶解した抽出廃液を濃縮すると仮定し、表2.2.1-4に示す溶液組成になると考えた場合、使用済み燃料1tを溶解・濃縮し得られる液量をRu、Ce、Npの濃度の比較より濃縮後の液量を算出すると、表2.2.1-5の様になる。本研究では、表2.2.1-2に示す組成の使用済み燃料を溶解し、その抽出溶液を濃縮して平均252dm³の高レベル廃液を得たと想定する。

また、溶液の濃縮率は、RRP高レベル廃液濃縮缶製造元のIzumidaらの試験^(参2.2-3)では40倍、RRP高レベル廃液濃縮缶と同形機の英国の事例^(参2.2-4)では30-90倍に設定されていた事を踏まえ、本研究では50倍に設定する。よって抽出廃液量は12600dm³と設定する。

(3) U・Pu・Npの濃縮行程への移行率

抽出廃液中に移行するU、PuおよびNpの移行率は公開情報として（参2.2-5）に記載されている。Uは分離設備から約0.04%、第2酸回収系から約0.1%が、Puは分離設備から約0.07%、第2酸回収系から約0.3%が、またNpは分離設備より約50%、第2酸回収系から約96%が移行

すると報告されている。これらを踏まえ、本研究では、Uは全量回収、Puは0.3%移行、Npは全量移行したと設定する。

(4) FeおよびCrの濃度

再処理行程における各溶液を内包するステンレス鋼の腐食によりFe等の溶出を考慮する必要がある^(参2.2-1)。ステンレス鋼の成分のうち、6価のCrは腐食を加速する事が知られている。RRPで使用されているR-SUS304ULCのFeとCrの重量組成比は概ね70:18.5であるので、表2.2.1-4に示されている高レベル濃縮液のFe濃度4.98g/dm³をもとに、Cr濃度は1.3g/dm³と設定する。

(5) 硝酸濃度

硝酸濃度は、抽出分離行程では約3mol/dm³^(参2.2-1)、濃縮溶液では8mol/dm³^(参2.2-6)と報告されている。よって本研究では濃縮行程前の溶液では3mol/dm³、濃縮溶液では8mol/dm³と設定する。

(6) P化合物の混入

Izumidaらは、抽出溶媒であるトリブチルリン酸(以下、「TBP」とする)の放射線分解生成物であるリン化合物が抽出溶液に混入することで、濃縮行程で発生するモリブデン酸ジルコニウム等の析出物が増量すると報告しており、彼らは総添加量が400ppm(10ppm×40倍濃縮)となる条件で濃縮試験を行っている^(参2.2-3)。また、近藤はRRP想定条件としてリン酸を0.0006mol/dm³添加し濃縮試験を行っている^(参2.2-7)。以上の報告を踏まえ、本研究では、50倍濃縮後にIzumidaらの条件と等量の8ppm(8ppm×50倍濃縮で総量400ppm)のリン酸(H₃PO₄)を添加する。

以上の選定結果を踏まえ、抽出廃液の組成を表2.2.1-6のように決定した。

2.2.2 試作方法

高レベル濃縮缶の濃縮運転中に生成し沈殿するデポジットを、2.2.1項で検討した原料試験液を用いて、以下に示す方法で試作した。

(1) 原料溶液

表2.2.1-6に示す抽出廃液組成のうち、沈殿物生成に影響がないと報告されている核種(Se、Ag、Cd、Sn、Sb)^(参2.2-7)を除外したものを原料溶液組成とし、105dm³の原料溶液を調整した。

(2) 試験装置および運転方法

RRPの濃縮行程は、ステンレス鋼製の濃縮缶の腐食量を低減するために、減圧・沸騰条件で運転している。公開情報^(参2.2-8)によると、50℃前後で沸騰する様に系内を減圧(絶対圧で約7kPa)している。また、濃縮運転の工程は濃縮缶への抽出廃液の液張りから、濃縮廃液の払出しまでのサイクルを1バッチとして行われている。濃縮缶に抽出廃液を供給した後、管内を減圧し加熱を始め、液位を一定に保つよう蒸発に伴う減容分の抽出廃液を供給し、所定の倍率ま

で濃縮運転を行う。濃縮後、冷却しながら容器内を常圧に戻し、酸濃度を下げるため希釈して次工程に払い出す。

本研究では、上記に示す実機運転条件に沿った条件でデポジットを試作するため、図 2.2.2-1 に示すような装置を使用し、表 2.2.2-1 に示す運転条件で濃縮試験を行った。供給液タンクに原料溶液 105dm³ を入れ、供給ポンプで供給速度を調節してセパラブルフラスコに供給した。フラスコはマントルヒーターを用いて加熱し、所定の蒸発速度になるよう電流値を制御した。濃縮運転中は蒸発量と供給量が等しくなるようにするため、濃縮容器中の液量を常に一定量に保持するように調節し試験運転を行った。溶液より出てきた蒸気はコンデンサで凝縮され、回収容器内に貯留された。運転中は常に真空ポンプで 7kPa になるよう減圧した。50 倍濃縮になる様、液量が 2dm³ 付近になった時点で試験を終了した。

(3) 濃縮液および沈殿物等の分析方法

濃縮溶液について、滴定法で酸濃度の測定、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（以下、「ICP-AES」とする）および誘導結合プラズマ質量分析計（以下、「ICP-MS」とする）を用いて添加した元素の濃度測定、キャノン-フェンスケ法による粘度測定、比重瓶を用いた密度の測定を行った。また、沈殿物は、走査型電子顕微鏡（以下、「SEM」とする）およびエネルギー分散型 X 線分光法（以下、「EDX」とする）による粒径測定と元素分布観察を行い、X 線回折により沈殿物の化学形態を調査した。また、王水を用いて溶解処理した後に、ICP-AES および ICP-MS を用いて元素濃度測定を行った。

2.2.3 試作結果

図 2.2.3-1 に濃縮試験中の溶液および沈殿物の写真を示す。濃縮試験は約 312 時間行った。その間、濃縮容器内の圧力を 7kPa、濃縮溶液の温度を平均 52.5°C に一定に保った。使用した原料溶液は 105dm³ で、濃縮試験終了後に 1.90dm³ の濃縮溶液を得たので、実際の濃縮度は 55.2 倍である。濃縮試験開始時より沈殿物が生成し、フラスコ底面に蓄積しているのがわかる。

また、濃縮中の上澄み液の酸濃度測定結果を表 2.2.3-1 に示す。最大 9.14mol/dm³ で、終了時は 6.77mol/dm³ であった。

濃縮終了後、沈殿物及び上澄み液（以下、「濃縮溶液」とする）の全てをメスシリンダーに移し替え、10 日間静止し、濃縮液と沈殿層に分離した。採取した沈殿層は、さらに遠心分離により図 2.2.3-1 に示すような沈殿物とゲル状の液体に分離し、それぞれを乾燥させ 2.2.3 項に記載した物性調査を行った。乾燥後の沈殿物の総量は 67.5g であった。

2.2.4 物性調査結果

(1) 濃縮溶液の物性分析結果

図 2.2.4-1 に濃縮溶液中の各元素の濃度分析結果を、図 2.2.4-2 に濃度分析結果から算出される濃縮溶液中の各元素のモル数と原料溶液に添加したモル数との比較を示す。図 2.2.4-2

における 100%とは、原料溶液に添加した量が全量濃縮溶液中に存在する事を指す。この図 2.2.4-2 の結果より、Ba、P、Sr、Mo、Sn、Cs が濃縮前と比較し濃度が大きく減少している。また Se、Zr、Rb、Rh、Pd、Sb、Te など濃度の減少が確認された。

表 2.2.4-1 に濃縮溶液の密度および粘度測定結果を示す。濃縮試験温度付近の 50°C で、密度は 1.4003g/cm³、粘度は 1.916×10⁻³Pa・s であった。

(2) 沈殿物の物性分析結果

前述のように、沈殿層からはゲル状の物質と固形の沈殿物の 2 種類に分離した。

沈殿物は、王水を用いて加熱し、残った残渣はさらに硝酸と過酸化水素の混合溶液により溶解させ、各元素の定量分析を行った。図 2.2.4-3 に採取した沈殿物 1g に対する濃度分析結果を示す。Ba、Sr、Mo、P、Cs、Zr が多く検出された。図 2.2.4-4 に沈殿物の SEM 像を示す。図 2.2.4-5 に EDX による元素分布測定結果を示す。沈殿物は粒径の大きいものと小さいものが観察された。粒径の大きいものは、10～50μm の粒径で Ba および Sr を含む結晶であった。また、小さい粒子は、数 μm の立方体の結晶で主に Mo や Zr が検出された。図 2.2.4-6 に沈殿物の X 線回折結果を示す。主に Ba-Sr の硝酸塩のピークが検出され、同時に Ba-Zr 酸化物や Mo 酸化物も検出された。これらの結果より、沈殿物は粒径 10μm 以上の Ba-Sr 硝酸塩と粒径が数 μm の Mo や Zr を含む酸化物の 2 種類であることがわかった。

ゲル状の物質は、60°C で減圧乾燥させ、SEM 観察および EDX による元素分析を行った。図 2.2.4-7 に SEM 観察および EDX による元素分析結果を示す。主に Mo、Zr を含む酸化物が観察された。このようなゲル状の物質が実機の高レベル廃液濃縮過程において生成すると、濃縮廃液と接する機器表面への付着等が懸念される。

このような付着物が腐食に影響について、ゲル状物質の化学形態等の調査も含め、今後検討を行う必要があると考える。

参考文献

- (参 2.2-1) 日本原燃株式会社、再処理施設 分離建屋 高レベル廃液濃縮缶内の温度計保護管内への高レベル廃液の漏えいに関する報告の改正について、平成 23 年 1 月 19 日 (改正)、“添付資料-23 ネプツニウムによるステンレス鋼の腐食について”
- (参 2.2-2) 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 湿式分離プロセス化学研究グループ、“再処理プロセス・化学ハンドブック 第 2 版”、JAEA-Review-2008-037、p. 145 (2008)
- (参 2.2-3) T. Izumida, F. Kawamura, “Precipitates Formation Behavior in Simulated High Level Liquid Waste of Fuel Reprocessing”, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 27, No. 3, pp. 267-274 (1990)

- (参 2.2-4) M. G. Armstrong, Prof. G. Whillock, R. Field, Dr. B. Geddes, A. Fellerman, Dr. S. Shackleford, “NNL Case Study Overview: Maximising Plant Life-Time Extension of HA Evaporators for Nuclear Fuel Waste Processing”, European Nuclear Conference ENC2012, Transactions – Fuel Cycle, Manchester, United Kingdom, December 9–12, 2012, Paper No. ENC2012-A0117, (2012)
- (参 2.2-5) 日本原燃株式会社ほか、“再処理施設における放射性核種の挙動”、JNFS R-91-001 改 1、平成 8 年 4 月
- (参 2.2-6) 和田史博、“再処理プラントにおける信頼性向上技術”、材料と環境、Vol. 48、No. 12、pp. 771-775 (1999)
- (参 2.2-7) 近藤康雄、“使用済燃料の再処理に伴い生成する高レベル放射性廃液からの沈殿生成に関する研究”、大阪大学博士論文 (1994) p. 4, 5, 13
- (参 2.2-8) 日本原燃株式会社、再処理施設 分離建屋 高レベル廃液濃縮缶内の温度計保護管内への高レベル廃液の漏えいに関する報告の改正について、平成 23 年 1 月 19 日 (改正)、“添付資料-6 濃縮缶の設備と運転の概要”

表 2.2.1-1 RRP 設計時に考慮された使用済み燃料中に含まれる元素の含有量 (参 2.2-1)

元素	含有量(g/tU)
Zr	4.9E+03*
Nb	4.1E+01
Ru	3.2E+03
Rh	5.3E+02
Tc	1.0E+03
Np	7.6E+02
Pu	1.1E+04
Am	1.9E+02
Cm	6.6E+01

*E+03 は 10^3 を意味する

表 2.2.1-2 ORIBJ33 を用いて計算された使用済み燃料の組成 (参 2.2-2)

元素	g/tHM	元素	g/tHM	元素	g/tHM	元素	g/tHM
H	5.75E-02	Tc	1.03E+03	I	2.98E+02	Eu	1.88E+02
Se	7.73E+01	Ru	3.00E+03	Xe	7.16E+03	Gd	1.71E+02
Br	2.83E+01	Rh	5.76E+02	Cs	3.55E+03	Tb	3.24E+00
Kr	5.40E+02	Pd	1.86E+03	Ba	2.25E+03	Dy	1.64E+00
Rb	5.21E+02	Ag	1.08E+02	La	1.64E+03	U	9.41E+05
Sr	1.13E+03	Cd	1.35E+02	Ce	3.27E+03	Np	6.59E+02
Y	6.32E+02	In	1.86E+00	Pr	1.50E+03	Pu	1.15E+04
Zr	4.91E+03	Sn	7.88E+01	Nd	5.49E+03	Am	5.69E+02
Nb	4.59E-03	Sb	1.54E+01	Pm	5.63E+01	Cm	4.34E+01
Mo	4.55E+03	Te	6.50E+02	Sm	1.07E+03		

表 2.2.1-3 使用済み燃料中に含まれる元素の含有量の比較

元素	表 2.2.1-1 (g/tU)	表 2.2.1-2 (g/tHM)	比較
Zr	4.9E+03	4.91E+03	同等
Nb	4.1E+01	4.59E-03	極めて少ない
Ru	3.2E+03	3.00E+03	同等
Rh	5.3E+02	5.76E+02	同等
Tc	1.0E+03	1.03E+03	同等
Np	7.6E+02	6.59E+02	同等
Pu	1.1E+04	1.15E+04	同等
Am	1.9E+02	5.69E+02	多い
Cm	6.6E+01	4.34E+01	同等

表 2. 2. 1-4 電共研試験液のうち腐食に寄与する元素とその化学組成（分析値の一例）

元素	組成	備考
H ⁺	8.1 mol/dm ³	
Fe	4.98 g/dm ³	ステンレス鋼の腐食生成物等を考慮
Ru	11.8 g/dm ³	
Ce	13.9 g/dm ³	
Np	2.46 g/dm ³	使用済み燃料中に含まれる全量が濃縮缶内に流入し最大濃度となった時の値 2.3g/dm ³ 以上に設定

表 2. 2. 1-5 濃縮液量の推定値

元素	1tあたりの使用済み燃料中の含有量(g)	電共研試験液組成 (g/dm ³)	液量 (dm ³)
Ru	3.00E+03	11.8	254
Ce	3.27E+03	13.9	235
Np	6.59E+02	2.46	268
平均			252

表 2. 2. 1-6 抽出廃液の組成

元素	g/dm ³	mol/dm ³	検討事項	化学形態
H ⁺		3		HNO ₃
H	ガス成分のため除外			
Se	6. 13E-03	7. 77E-05		H ₂ SeO ₄
Br	ガス成分のため除外			
Kr	ガス成分のため除外			
Rb	4. 13E-02	4. 84E-04		RbNO ₃
Sr	8. 97E-02	1. 02E-03		Sr(NO ₃) ₂
Y	5. 02E-02	5. 64E-04		Y(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Zr	3. 90E-01	4. 27E-03		ZrO(NO ₃) ₃ ・2H ₂ O
Nb	3. 64E-07	3. 92E-09	微量のため除外	
Mo	3. 61E-01	3. 76E-03		Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O
Tc	8. 17E-02	8. 34E-04	放射性のため除外	
Ru	2. 38E-01	2. 36E-03		Ru(NO ₃) ₃
Rh	4. 57E-02	4. 44E-04		Rh(NO ₃) ₂
Pd	1. 48E-01	1. 39E-03		Pd(NO ₃) ₂
Ag	8. 57E-03	7. 95E-05		AgNO ₃
Cd	1. 07E-02	9. 53E-05		Cd(NO ₃) ₂ ・4H ₂ O
In	1. 48E-04	1. 29E-06	微量のため除外	
Sn	6. 25E-03	5. 27E-05		Na ₂ SnO ₄ ・3H ₂ O
Sb	1. 22E-03	1. 00E-05		Sb ₂ O ₃
Te	5. 16E-02	4. 04E-04		H ₆ TeO ₆
I	ガス成分のため除外			
Xe	ガス成分のため除外			
Cs	2. 82E-01	2. 12E-03		CsNO ₃
Ba	1. 79E-01	1. 30E-03		Ba(NO ₃) ₂
La	1. 30E-01	9. 37E-04		La(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Ce	2. 60E-01	1. 85E-03		Ce(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Pr	1. 19E-01	8. 45E-04		Pr(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Nd	4. 36E-01	3. 02E-03		Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Pm	4. 47E-03	3. 08E-05	放射性のため除外	
Sm	8. 49E-02	5. 65E-04		Sm(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Eu	1. 49E-02	9. 82E-05		Eu(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Gd	1. 36E-02	8. 63E-05		Gd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Tb	2. 57E-04	1. 62E-06	微量のため除外	
Dy	1. 30E-04	8. 11E-07	微量のため除外	
U	全量回収と仮定し除外			
Np	5. 23E-02	2. 21E-04	放射性のため除外	
Pu	2. 74E-03	1. 12E-05	放射性のため除外	
Am	4. 52E-02	1. 86E-04	放射性のため除外	
Cm	3. 44E-03	1. 39E-05	放射性のため除外	
Cr	2. 60E-02	5. 00E-04	腐食生成物として考慮	Cr(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O
Fe	1. 00E-01	1. 79E-03	腐食生成物として考慮	Fe(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O
P	8. 00E-03	2. 58E-04	TBP 分解生成物として考慮	H ₃ PO ₄

表 2.2.2-1 試作条件

項目	条件
圧力	7kPa(絶対圧)
温度	沸騰条件
濃縮度	50倍
濃縮速度	7.92dm ³ /day

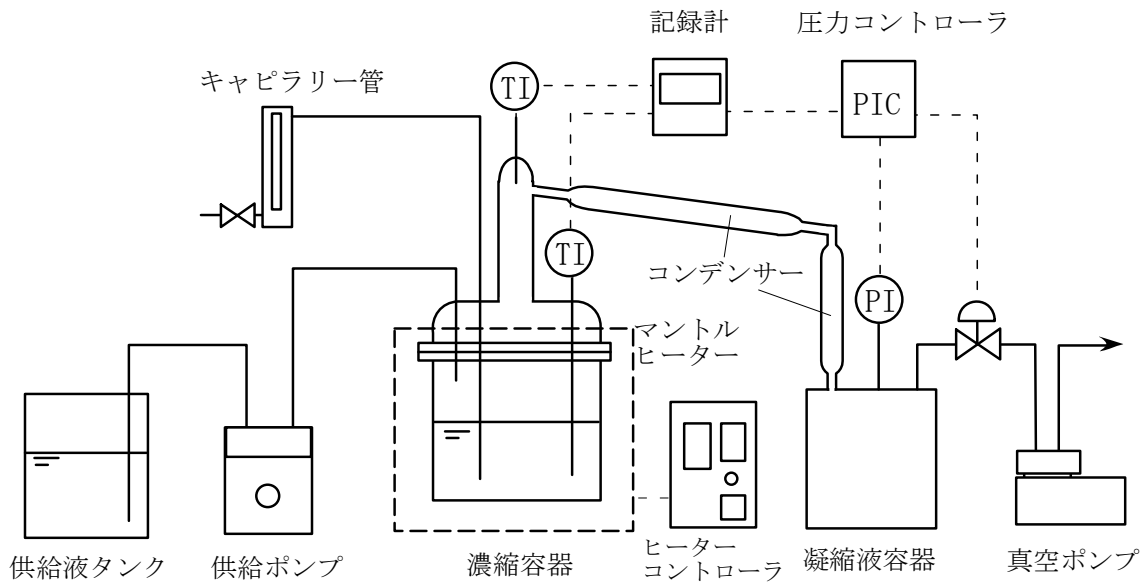


図 2.2.2-1 試験装置模式図

表 2.2.3-1 濃縮中の上澄み液の酸濃度測定結果

濃縮時間 (時間)	測定値 (mol/dm ³)
0	3.05
120	9.03
192	9.14
312	6.77

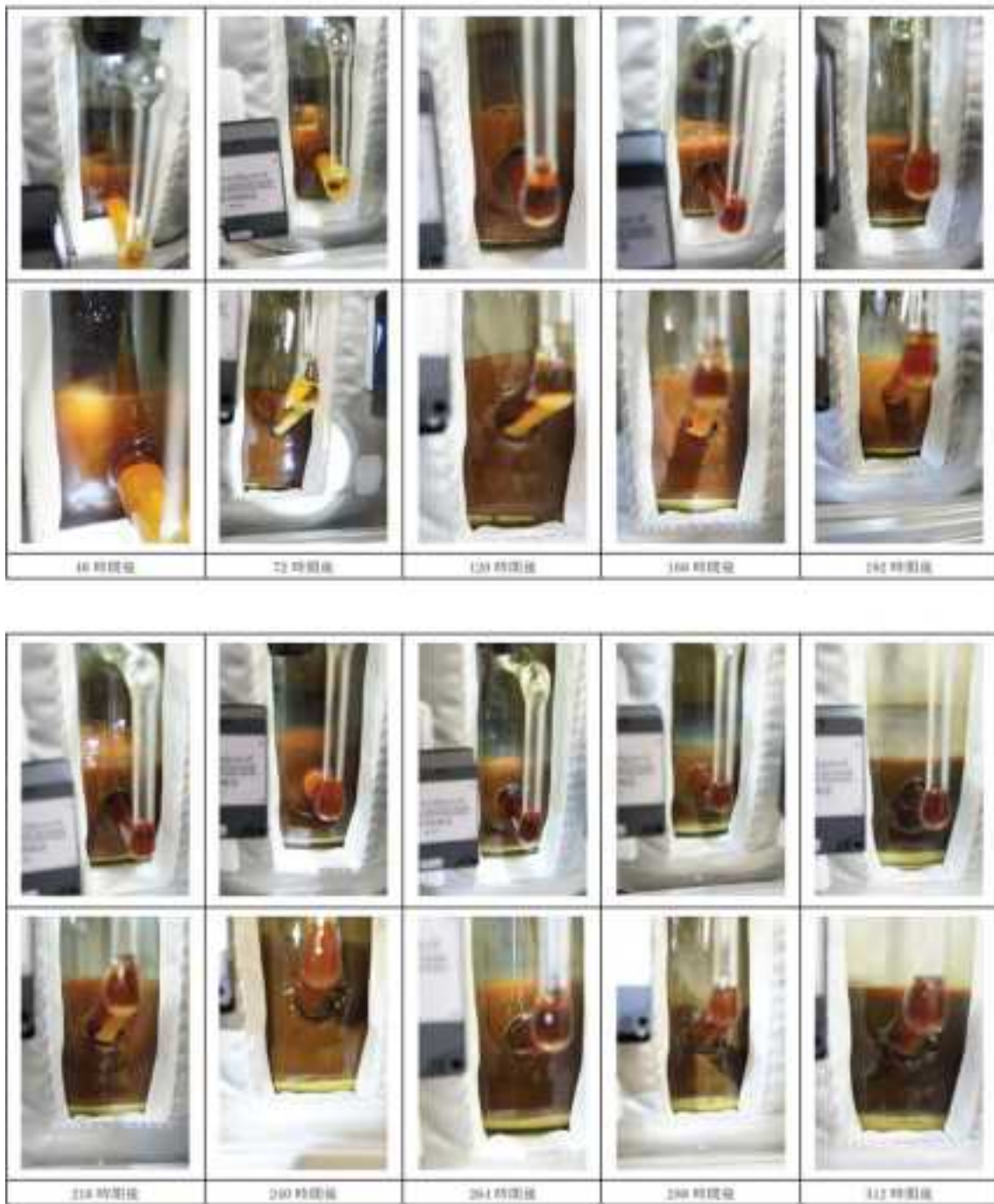


図 2.2.3-1 濃縮試験中の溶液および沈殿物の写真



図 2. 2. 3-1 沈殿層の遠心分離後の様子

表 2. 2. 4-1 濃縮溶液の密度および粘度測定結果

温度 (°C)	密度 (g/cm ³)	動粘度 (cSt)	粘度 (cP)
40	1.4098	1.640	2.312
50	1.4003	1.368	1.916
60	1.3927	1.134	1.581

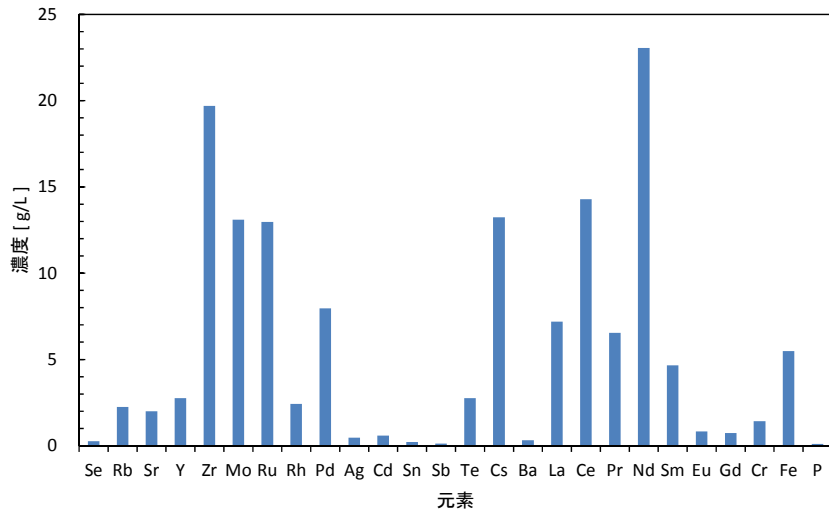


図 2. 2. 4-1 濃縮試験後の濃縮溶液中の各元素の濃度分析結果

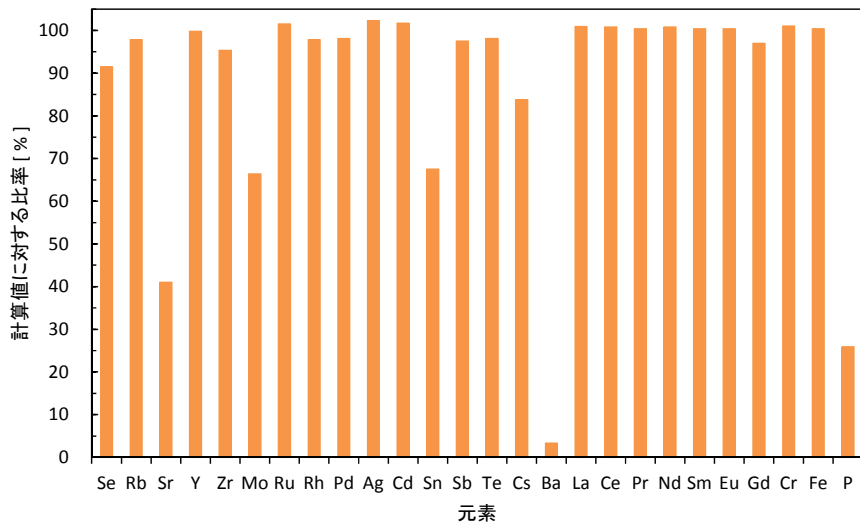


図 2. 2. 4-2 濃縮溶液中の各元素のモル数と原料溶液に添加したモル数との比較

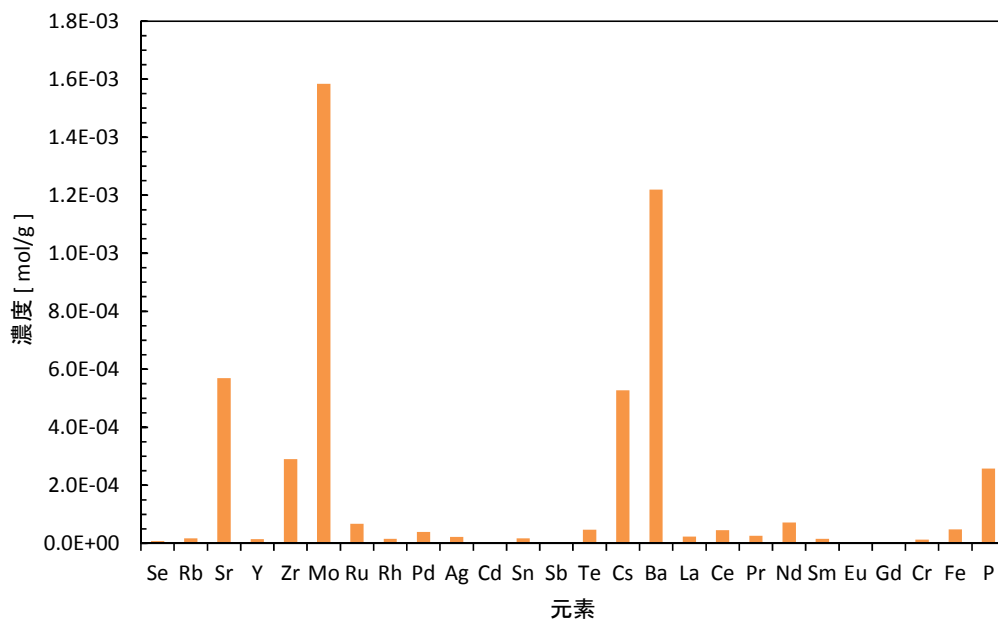


図 2. 2. 4-3 沈殿物 1g に対する各元素の濃度

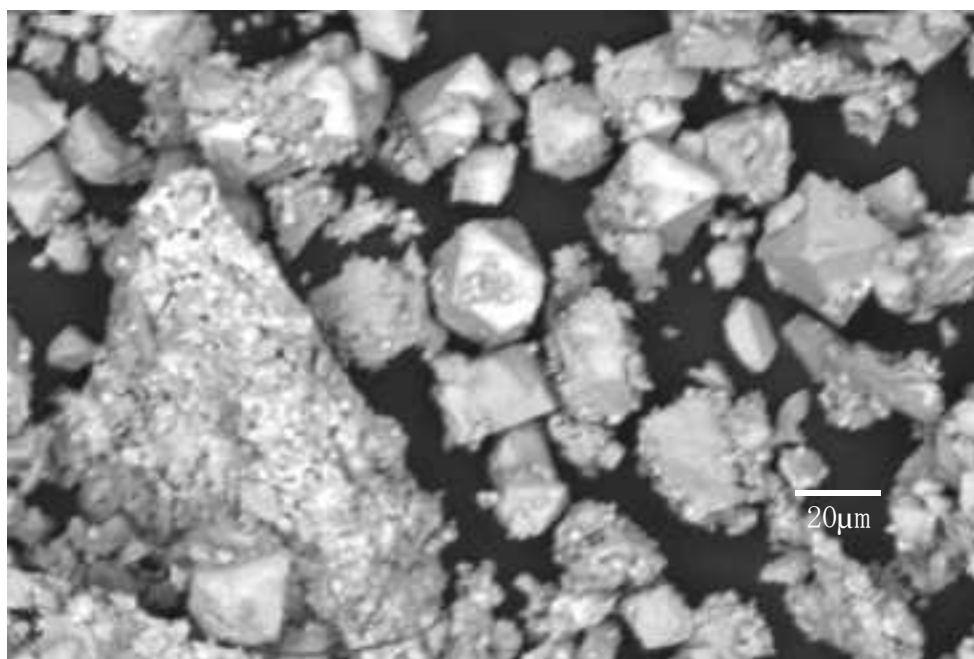


図 2. 2. 4-4 沈殿物の SEM 像

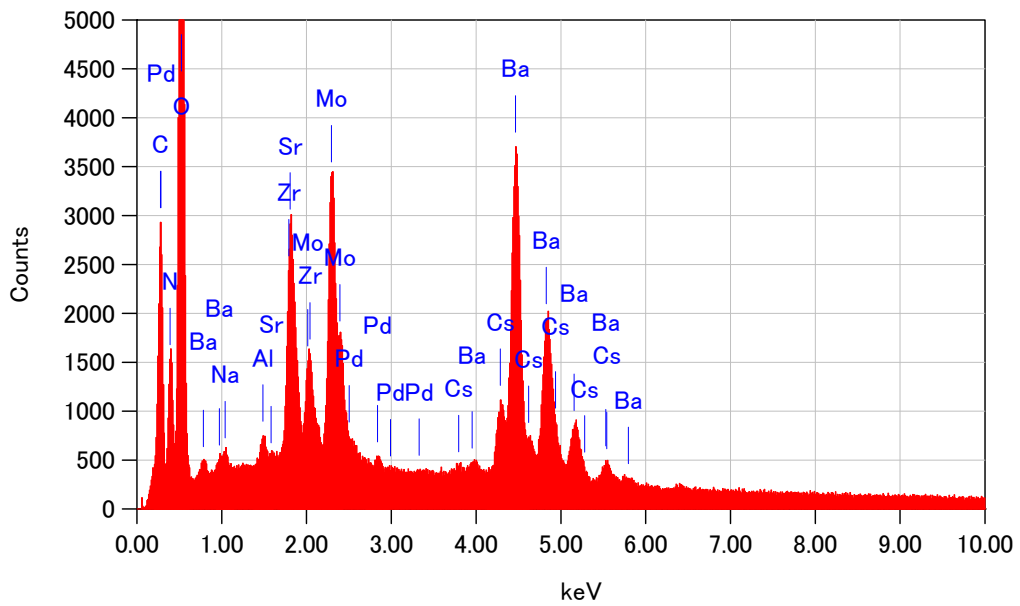
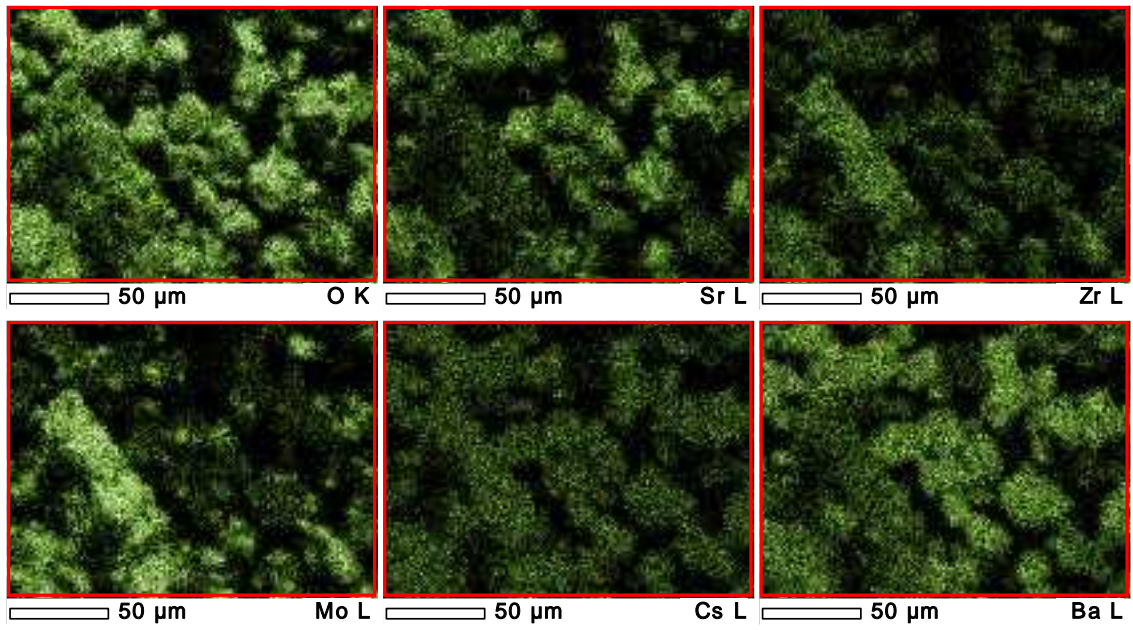


図 2.2.4-5 沈殿物のEDX分析結果

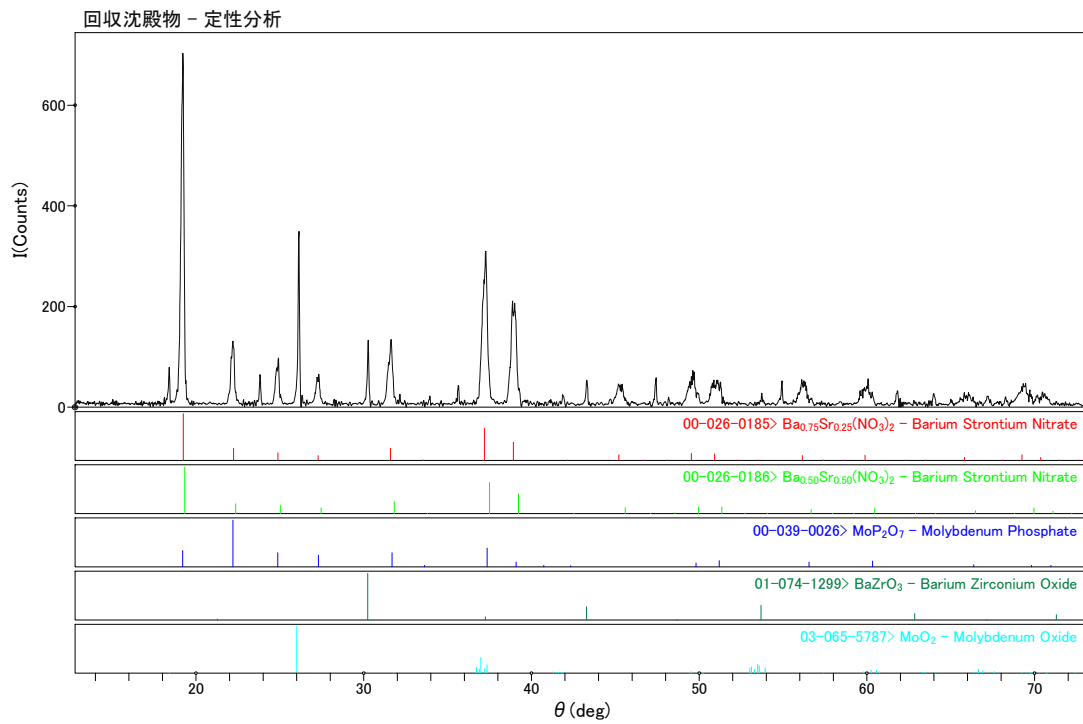


図 2. 2. 4-6 沈殿物の X 線回折結果

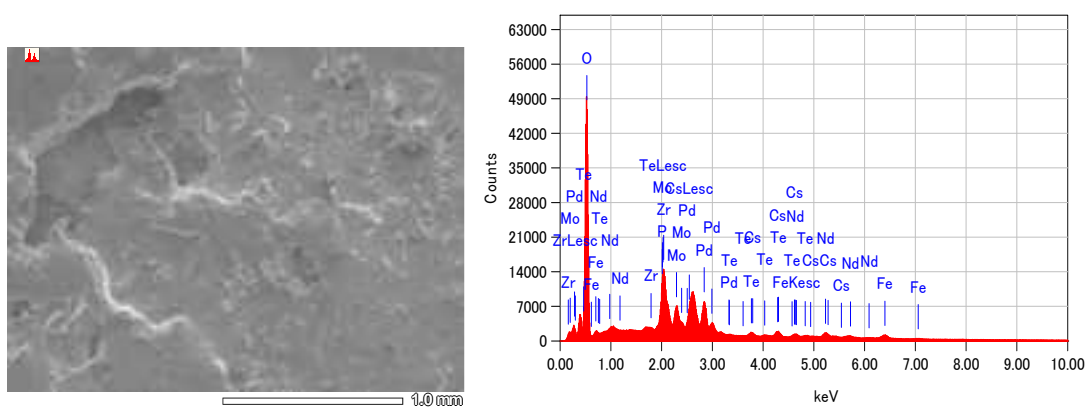


図 2. 2. 4-7 ゲル状物質の SEM 像および EDX 分析結果

2.3 模擬デポジットを用いた腐食試験方法の検討

2.3.1 試験に用いる模擬デポジットの検討

上述した2.1の考察及び2.2の模擬デポジットの試作結果に基づき、今後の腐食試験に用いる模擬デポジットについて検討した。平成24年度に実施した模擬デポジットの試作結果では、1回の試作で約20-30g程度のデポジット(沈殿物)が回収され、平成25年度の試作結果では、同じく67.5gのデポジットを回収した。いずれも100dm³の模擬廃液を約50倍に蒸発濃縮した際に生成したものであるが、これを用いて腐食試験を実施するには少なすぎるので、より簡便に多くの模擬デポジットを得る方法を検討する必要がある。

実際の高レベル廃液濃縮缶で生成する主な物質と考えられるストロンチウム-バリウム硝酸塩については、試薬として市販されているストロンチウム硝酸塩やバリウム硝酸塩を用いる方法が考えられる。これらはいずれも数百グラムを数万円程度で購入できる。これらの市販の試薬をストロンチウム-バリウム硝酸塩に代えて腐食試験に用いるには、腐食への影響を考慮して、以下の点に注意する必要があると考えられる。

①硝酸溶液中での溶解度がストロンチウム-バリウム硝酸塩と同程度である

②粒径がストロンチウム-バリウム硝酸塩とほぼ同じ10-50 μ mである

③熱伝導率がストロンチウム-バリウム硝酸塩とほぼ同じである

他の方法として、ストロンチウム、バリウム、硝酸以外の化学種を省略し、ストロンチウム硝酸塩、バリウム硝酸塩を溶かした硝酸溶液を調製して蒸発濃縮することにより、ストロンチウム-バリウム硝酸塩を得る方法が考えられる。この場合は、蒸発濃縮条件を改めて検討する必要があるが、より多くのストロンチウム-バリウム硝酸塩の粒子が得られる可能性がある。

粒子状のデポジットを模擬する方法としては、ガラスビーズ等の微細粒子を用いる方法が考えられる。ガラスビーズは硝酸溶液中で溶解しないので、腐食への直接の影響はない。しかしガラスビーズを金属表面に載せることにより、表面上での溶液の対流を阻害させ、デポジット外の沖合とで環境が異なる状態を再現できると考えられる。

一方、モリブデン酸ジルコニウムについては、リン酸の添加により生成することが分かったが、リン酸がない場合は実機の減圧条件では生成しない。実機でのモリブデン酸ジルコニウムの生成条件を考えると、リン酸の混入のほかに、加熱部のような金属表面が高温になっている部位において、金属表面に沈殿生成しデポジットを形成する状況を想定する必要があると考えられる。このような条件で金属表面に付着した極微細なモリブデン酸ジルコニウムは、金属に密着している可能性があり、2.1で考察したようにすきま環境を形成しているかもしれない。したがって、予めモリブデン酸ジルコニウムを作成して試験片表面に載せて腐食試験を行うよりも、実際に試験片表面に沈殿生成させながら腐食試験を行う必要があると考えられる。

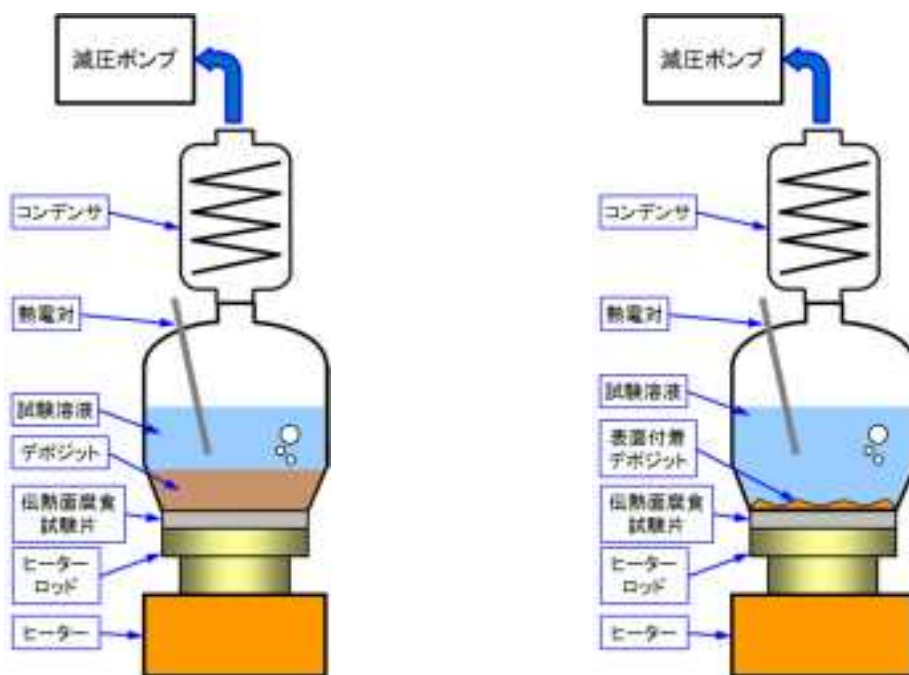
2.3.2 模擬デポジットを用いた腐食試験方法の検討

平成24年度の検討結果と、上記2.3.1の検討結果を踏まえ、模擬デポジットを用いた腐食

試験方法として検討した。図 2.3.2-1 及び図 2.3.2-2 にその試験装置の概念を示す。

デポジットとして粒子状のストロンチウム-バリウム硝酸塩を考慮する場合、図 2.3.2-1(a) に示したように試験片上に載せる方法が考えられる。この場合、デポジットにより試験片表面の対流が阻害されることと、デポジット自体の熱伝導率の影響により、試験片の表面温度がデポジットの無い場合よりも高くなる可能性があるため、試験片表面温度を把握することが重要となる。具体的には、試験片表面温度を直接測定することは困難であるため、デポジットの熱伝導率を別途測定し、伝熱に関する計算解析を行って表面温度を推定する方法が考えられる。また、試験片表面付近の溶液組成がデポジット外の沖合と異なる状態になる可能性があるが、溶液組成のその場分析は困難であるため、電気化学測定により溶液組成の変化を把握する方法が考えられる。また、デポジットの内外での腐食進展の際については、図 2.3.2-2 に示したように試験片を配置して浸漬腐食試験を行う方法が考えられる。これらの試験では、模擬デポジットとして上述した硝酸塩のほかに、ガラスビーズを用いて行うことが考えられる。

一方、デポジットとして極微細なモリブデン酸ジルコニウムを考慮する場合は、前述したように沈殿析出させながら試験を行う必要があると考えられる。具体的には、図 2.3.2-1(b) に示したように、伝熱面腐食試験装置を用い、予め調整した模擬廃液を適宜送液しながら蒸発濃縮を行って、試験片表面にモリブデン酸ジルコニウムを沈殿生成し付着した状態を形成する。なお、2.1.1 で述べたように、モリブデン酸ジルコニウムを溶解除去する方法は示されているため、試験片の重量変化や肉厚変化により腐食量を測定することは可能である。



(a)デポジットを試験片表面に載せる方法 (b)デポジットを試験片表面に析出生成させる方法

図 2.3.2-1 デポジットを考慮した伝熱面腐食試験方法

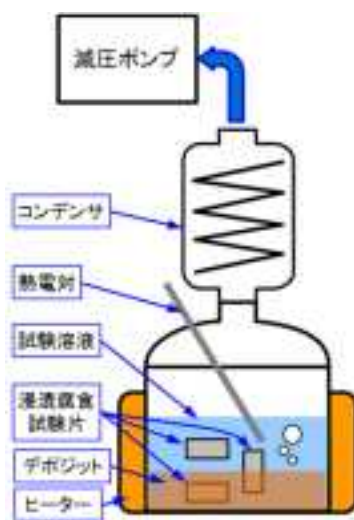


図 2.3.2-2 デポジットを考慮した浸漬腐食試験方法

2.4 模擬デポジットを用いた減圧下沸騰浸漬腐食試験

試作した模擬デポジットは総量が 67.5g と生成量が少なく、また 8M 硝酸溶液に対して溶解度を持つ事も考慮すると、試験片をデポジット中に浸漬させた腐食試験のための必要量を得る事は難しい。2.1 でも述べた用に、デポジットの組成が腐食に寄与するのではなく、デポジットの物性が腐食に寄与すると考えられる。そこで、市販の硝酸バリウム試薬を代替物質として溶液中に堆積させ、その堆積物中での減圧下浸漬腐食試験方法を検討し、試験を開始した。

2.4.1 供試材料及び試験片

供試材料は、実機に使用されている R-SUS304ULC 鋼(再処理規格極低炭素ステンレス鋼)と基本組成がほぼ同等である、平成 24 年度に作成した SUS304ULC 鋼である。供試材料の化学組成を表 2.4.1-1 に示す。この SUS304ULC 鋼の板材より長さ 10mm、幅 10mm、厚さ 5mm および長さ 30mm、幅 10mm、厚さ 5mm の角材を切り出し、支持用の穴をあけ、試験片とした。この試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定および重量測定後に試験に供した。

2.4.2 腐食試験用模擬溶液組成の検討

2.2.1 で述べた模擬溶液組成を元に、腐食に影響を及ぼす元素を選定し、以下の要領で腐食試験用模擬溶液組成を検討した。

本研究で対象とする高レベル廃液組成は、表 2.2.1-6 に示す組成の抽出廃液を 50 倍濃縮した溶液である。さらに、高レベル廃液濃縮行程の機器材である SUS304ULC 鋼の腐食により Fe 等の元素が溶出し廃液中に混入すると考えられる。特に Fe および Cr は腐食を加速するとの報告(参 2.4-1)、(参 2.4-2)がある。表 2.2.1-4 に示す電共研試験液では、Fe のみを約 5g/dm³ 添加している。SUS304ULC 鋼からは Fe と同時に他の成分も溶出していると考えられ、特に Cr は 6 価になると腐食を加速することが知られている。そこで、本研究では、SUS304ULC 鋼からの溶出元素として Fe および Cr 選択し、SUS304ULC 鋼の組成比 (70:18.5) より、Fe5g/dm³ に対して Cr を 1.3g/dm³ 添加した。また、表 2.4.2-1 に高レベル放射性廃液組成と各元素についての検討内容をまとめる。ガス成分や微量元素は除外対象とした。

表 2.4.2-1 の高レベル放射性廃液組成を元に、腐食試験用模擬溶液を作製した。まず、腐食加速に寄与する事で知られている Ru、Ce、Fe および Cr は添加の必要がある。Np および Pu は腐食加速に寄与すると考えられるが、放射性物質あるので、非放射性代替物質として V を添加した。同様に Am の代替物質として Ce の添加量を増やした。また、文献(参 2.4-5)より、酸化還元電位 E_0 が硝酸の酸化還元電位より低く、硝酸塩を形成しない元素については、腐食試験用模擬溶液には添加しない。硝酸塩由来の元素が多数存在するが、これらから乖離すると考えられる硝酸イオンの合計モル濃度を合わせるために、Nd(NO₃)₃・6H₂O 代替とし、上記で検討した高レベル廃液内の硝酸イオン濃度と同等になる様添加した。以上より、腐食試験用模擬溶

液を表 2. 4. 2-2 の様に作製した。

2. 4. 3 試験装置及び試験条件

減圧浸漬腐食試験装置の概略を図 2. 4. 3-1 に示す。長さ 10mm の試験片 3 個と長さ 30mm の試験片 1 個を図 2. 4. 3-1 の様にセパラブルフラスコ内に配置し、下部にある試験片 2 個が埋まる深さまで硝酸バリウム粉末を投入し堆積層とした。長さ 30mm の試験片は、半分が堆積層内に埋まるように配置した。その後静かに腐食試験用模擬溶液 500mL をセパラブルフラスコに注入した。セパラブルフラスコ上部に内部に冷却水を流したコンデンサを接続し、試験溶液の蒸気を還流できるようにした。また、コンデンサを通して減圧ポンプと接続し、セパラブルフラスコ内を減圧状態で一定に調節できるようにした。

試験温度等を決定するにあたり、予備試験を行った際の様子を図 2. 4. 3-2 に示す。ポンプで約 7kPa に減圧し、堆積層表面直上に先端がくる様に熱電対を取付け、マントルヒーターで溶液温度を 55℃まで加熱し、溶液を沸騰させた。硝酸バリウム粉末が沸騰によって舞い上がり、コンデンサ内にまで吹き上げているのがわかる。これにより、堆積層内の試験片も舞い上がり、堆積層内に常時浸漬させておく事が不可能な状態であった。そのため、試験片を堆積層内に安定して保持することを優先し、試験溶液の温度を 53℃下げて非沸騰にし、常時試験片が堆積層内にとどまっている状態で減圧下浸漬腐食を行った。また、加熱箇所も、図 2. 4. 3-2 に示すような下部のみの加熱ではなく、図 2. 4. 3-1 の概略図にある様なマントルヒーターによる上部（溶液のみの部分）とホットスターラーによる底面の加熱にし、堆積層周辺は断熱材により保温した。マントルヒーターの出力は、先端が堆積層の直上となる様に設置した熱電対と温度調節器で温度一定になる様に制御した。

本研究で対象とする RRP で行われたアクティブ試験（平成 18 年 4 月から平成 20 年 12 月）では、液張り、減圧、濃縮、減酸、冷却・減圧解除、希釈、払い出しを一連のながれとしたバッチ運転が行われていた^(参 2. 4-4)。本研究では、240 時間を 1 バッチとしたバッチ試験を行った。バッチ毎に腐食試験用模擬溶液は更新した。また、試験片はバッチ間で、試験片重量測定、表面観察を行った。

2. 4. 4 試験結果

図 2. 4. 4-1 に各試験バッチ後の試験片の外観写真および表面写真を示す。いずれの条件でも、1 バッチ目では、粒界に沿って減肉する粒界腐食が観察され、バッチ数が増えると結晶粒が脱落する脱粒が観察された。同一時間で比較すると、腐食された粒界の幅は、堆積層中に全て浸漬させた条件で狭く、粒界での腐食速度が遅いようである。また、堆積層中に半分を浸漬した試験片が最も粒界部の腐食および脱粒の進行が速く、480 時間で小さな粒の脱落が確認できた。

図 2. 4. 4-2 に、バッチ毎の重量減少量より算出した腐食速度の経時変化を示す。いずれの条件においても、腐食速度は時間経過とともに増加する傾向であった。また、沈殿層中に全て浸

漬させた場合が最も腐食速度が低く、試験片の半分を堆積層中に浸漬した場合と溶液中に浸漬した場合との腐食速度の違いは小さかった。

本実験において、堆積層中と溶液中の試験条件で、腐食速度の違いが生じた理由について考察する。本実験においては、溶液中と堆積層中で温度に違いが無い事を確認しているので、生じた腐食速度の差は、堆積物自体の影響であると推察される。従って、以下の様な可能性が挙げられる。

- ・ 試験片の接液面積の異なり：堆積物（硝酸バリウム）が試験片表面に接している場合とそうでない場合で、試験溶液と接する接液面積に違いが生じている。接液面積の小さい堆積層中では、溶液中と比べて腐食速度が小さくなる。
- ・ 物質移動速度の異なり：堆積層中の物質移動阻害により、溶液中の物質移動に対して対流の影響が小さくなるため、拡散支配となり鋼材表面より溶出した元素の移動を阻害する。鋼材表面近傍において、溶出した元素の濃度が上昇すると、溶解反応が遅くなり、腐食速度の低下につながる。また、鋼材からの元素溶出に伴う電気化学反応に必要な酸化体や還元体はバルク溶液より拡散層をへて鋼材表面に到達する。堆積層中の物質移動阻害により、拡散層が厚くなり、拡散層での拡散律速となった場合、この拡散速度の程度によっては、腐食速度の低下の原因となりうる。
- ・ 高酸化性物質の再酸化：本実験のような高酸化性物質が溶液内に存在する場合、腐食速度は高酸化性物質の影響を強く受ける。この高酸化性物質は鋼材表面で還元消費された後、溶液中で再酸化される。堆積層中の物質移動阻害により、この再酸化反応が生じにくい状況になると、溶液内の還元体の濃度が上昇し、高酸化体の濃度が低下する。これにより高酸化性物質による腐食加速への寄与が少なくなる。

堆積層中は、硝酸塩（本実験では硝酸バリウム、実機ではBa-Sr 硝酸塩）が多量に存在するため、硝酸イオンの供給は十分であると考えられる。この点についても検討する必要があることから、堆積層を硝酸塩以外の溶液に影響を与えない物質、例えばガラスビーズなどを用いた試験も取り入れる事で、デポジットの腐食への影響を整理、評価することを検討する必要があると考える。

参考文献

- (参 2.4-1) 武田誠一郎、小泉務、永井崇之、竹内正行、加藤利弘、川野邊一則、藤咲和彦、根本健志、“再処理溶液中における各種金属材料の耐食性”、JNC TN8400 2002-007、核燃料サイクル開発機構（2001）
- (参 2.4-2) 竹内正行、武田誠一郎、永井崇之、小泉務、“オーステナイト系ステンレス鋼の腐食に与える核燃料再処理溶液中化学種の影響”、日本原子力学会和文論文誌、Vol. 4、No. 1、pp. 32-44（2005）

- (参 2.4-3) 日本原燃株式会社ほか、“再処理施設における放射性核種の挙動”、JNFS R-91-001 改
1、平成 8 年 4 月
- (参 2.4-4) 日本原燃株式会社、再処理施設 分離建屋 高レベル廃液濃縮缶内の温度計保護管
内への高レベル廃液の漏えいに関する報告の改正について、平成 23 年 1 月 19 日 (改正)、
“添付資料-6 濃縮缶の設備と運転の概要”
- (参 2.4-5) “再処理施設保守管理技術等調査 平成 18 年度 再処理施設の経年変化に関する研究
受託研究成果報告書”、平成 19 年 2 月、独立行政法人 日本原子力研究開発機構、pp. 4-6
～4-8 (2007)

表 2.4.1-1 供試材料 (SUS304ULC 鋼) の化学組成 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS304ULC 鋼	0.009	0.38	1.11	0.012	0.002	10.63	18.43
規格値	<0.020	<1.00	<2.00	<0.045	<0.030	9.00-13.00	18.00-20.00

表 2.4.2-1 高レベル放射性廃液組成と検討内容

元素	g/dm ³	mol/dm ³	備考	化学形態
H ⁺		8		HNO ₃
H	—	—	ガス成分のため除外	
Se	3.07E-01	3.88E-03	E ₀ が硝酸より低い	H ₂ SeO ₄
Br	—	—	ガス成分のため除外	
Kr	—	—	ガス成分のため除外	
Rb	2.07E+00	2.42E-02		RbNO ₃
Sr	4.48E+00	5.12E-02		Sr(NO ₃) ₂
Y	2.51E+00	2.82E-02		Y(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Zr	1.95E+01	2.14E-01	E ₀ が硝酸より低い	ZrO(NO ₃) ₃ ・2H ₂ O
Nb	1.82E-05	1.96E-07	微量のため除外	
Mo	1.81E+01	1.88E-01	E ₀ が硝酸より低い	Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O
Tc	4.09E+00	4.17E-02	放射性のため除外	
Ru	1.19E+01	1.18E-01		Ru(NO ₃) ₃
Rh	2.29E+00	2.22E-02		Rh(NO ₃) ₂
Pd	7.38E+00	6.94E-02		Pd(NO ₃) ₂
Ag	4.29E-01	3.97E-03		AgNO ₃
Cd	5.36E-01	4.77E-03		Cd(NO ₃) ₂ ・4H ₂ O
In	7.38E-03	6.43E-05	微量のため除外	
Sn	3.13E-01	2.63E-03	E ₀ が硝酸より低い	Na ₂ SnO ₄ ・3H ₂ O
Sb	6.11E-02	5.02E-04	E ₀ が硝酸より低い	Sb ₂ O ₃
Te	2.58E+00	2.02E-02	E ₀ が硝酸より低い	H ₆ TeO ₆
I	—	—	ガス成分のため除外	
Xe	—	—	ガス成分のため除外	
Cs	1.41E+01	1.06E-01		CsNO ₃
Ba	8.93E+00	6.50E-02		Ba(NO ₃) ₂
La	6.51E+00	4.69E-02		La(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Ce	1.30E+01	9.26E-02		Ce(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Pr	5.95E+00	4.22E-02		Pr(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Nd	2.18E+01	1.51E-01		Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Pm	2.23E-01	1.54E-03	放射性のため除外	Pm(NO ₃) ₃
Sm	4.25E+00	2.82E-02		Sm(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Eu	7.46E-01	4.91E-03		Eu(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Gd	6.79E-01	4.32E-03		Gd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Tb	1.29E-02	8.09E-05	微量のため除外	
Dy	6.51E-03	4.05E-05	微量のため除外	
U	—	—	全量回収と仮定	UO ₂ (NO ₃) ₂
Np	2.62E+00	1.10E-02		NpO ₂ NO ₃
Pu	1.37E-1	5.61E-4	0.3%移行と仮定 (参2.4-3)	PuO ₂ NO ₃
Am	2.26E+00	9.29E-03		Am(NO ₃) ₃
Cm	1.72E-01	6.97E-04	放射性のため除外	Cm(NO ₃) ₃
Cr	1.30E+00	2.50E-02	腐食生成物として考慮	Cr(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O
Fe	5.00E+00	8.95E-02	腐食生成物として考慮	Fe(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O
P	4.00E-01	1.29E-02	TBP 分解生成物、除外	H ₃ PO ₄

表 2.4.2-2 腐食試験用模擬溶液の組成

元素	g/dm ³	mol/dm ³	添加試薬
H ⁺		8	HNO ₃
Ru	11.9	0.118	Ru(NO)(NO ₃) ₃
Ce	15.6	0.111	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Cr	1.3	0.025	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Fe	5	0.0895	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
V	0.62	0.0122	V ₂ O ₅
NO ₃ ⁻		1.51	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O

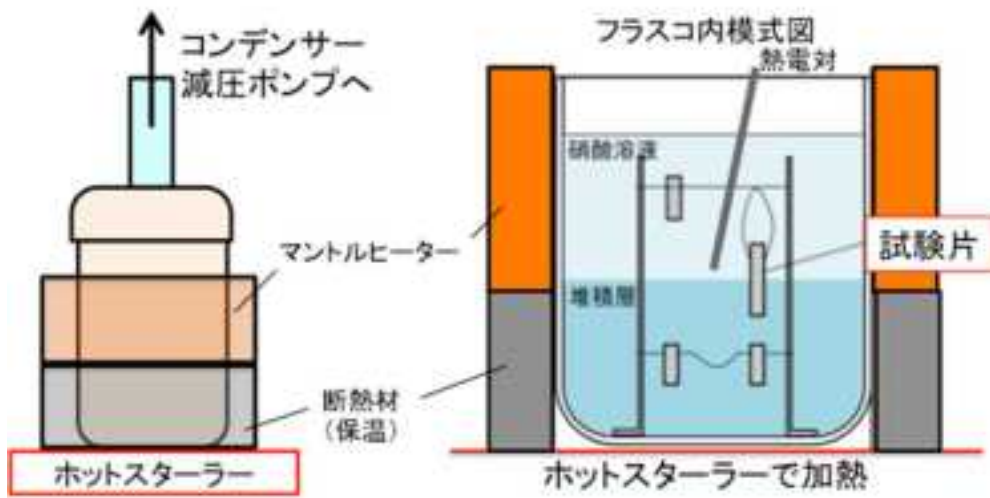


図 2. 4. 3-1 減圧浸漬腐食試験装置の概要



図 2. 4. 3-2 溶液および堆積層を減圧沸騰させた予備試験の様子

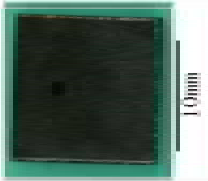





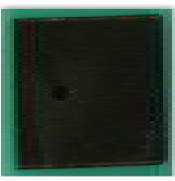



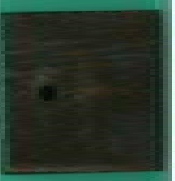

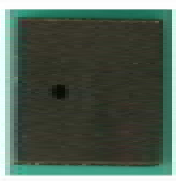



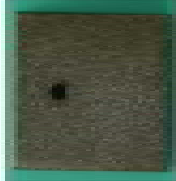

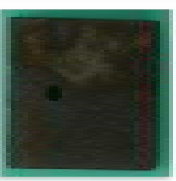



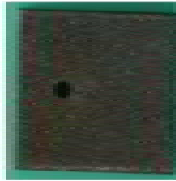

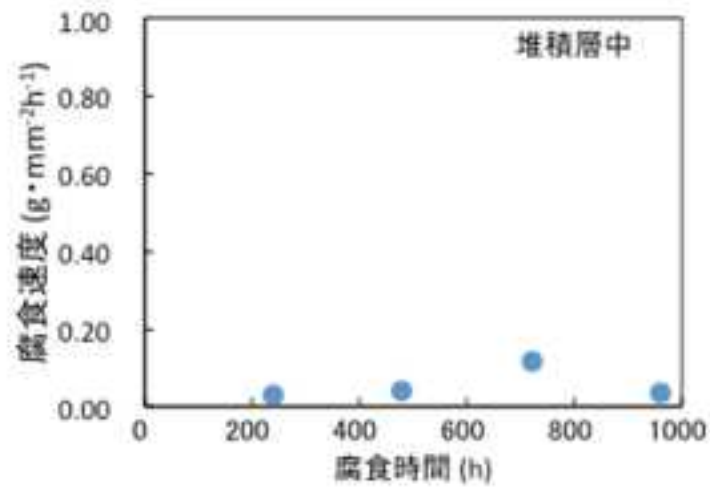
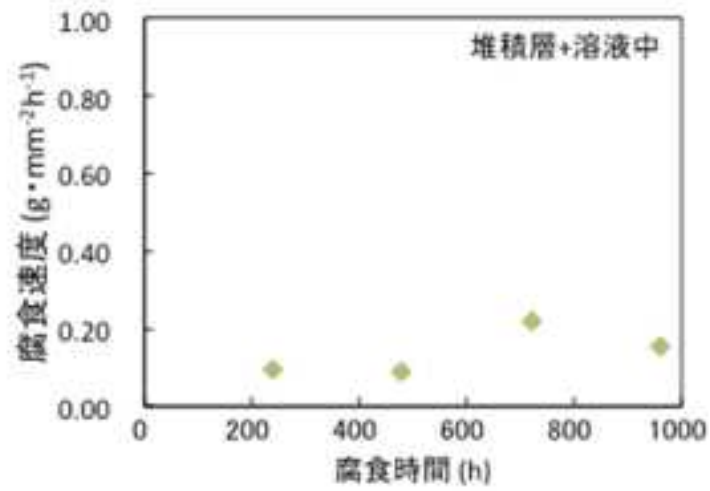
試験時間	堆積層中		30mm試験片		溶液中	
	外観写真	表面SEM像	外観写真	表面SEM像	外観写真	表面SEM像
240						
480						
720						
960						

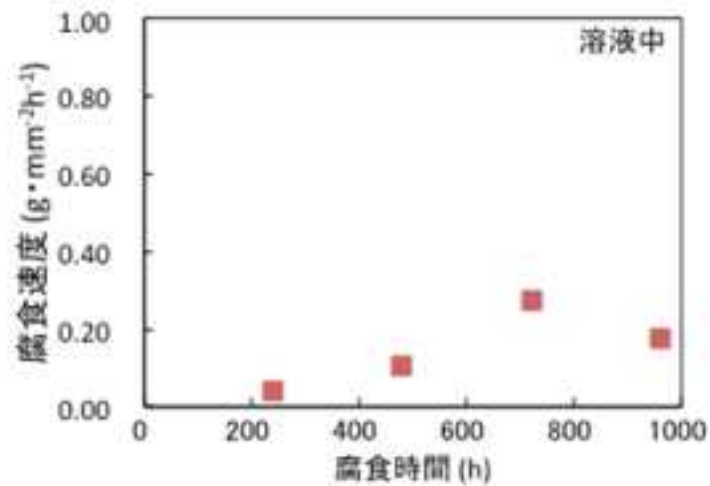
図 2.4.4-1 腐食試験後の試験片表面観察結果



(a) 堆積中に浸漬した試験片



(b) 30mm 試験片



(c) 溶液中の試験片

図 2.4.4-2 重量減少より算出した腐食速度

2.5 まとめ

第2章では、高レベル廃液濃縮缶の運転中に生成するデポジットの腐食への影響を評価するための試験を実施するに当たり、デポジットの堆積を想定した場合に検討すべきメカニズムに関する考察を行うとともに、模擬試験に用いるためのコールド模擬デポジットの試作に関する検討と実際に模擬溶液を用いて試作した。その結果から、デポジットの腐食影響評価に向けた課題を整理し、模擬デポジットを用いた腐食試験方法について検討した。さらに、模擬デポジットを用いた腐食試験方法について検討するとともに、実機相当条件において減圧下での沸騰浸漬腐食試験を実施した。

3. デポジット以外の溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験

3.1 非放射性模擬高レベル廃液を使った浸漬腐食試験

3.1.1 試験溶液

使用した試験溶液は 2.4.2 で述べた非放射性腐食試験用模擬溶液と同じ組成である。さらに、硝酸塩より乖離する硝酸イオン濃度を高レベル廃液中と同等とする為に代替とした $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の他に、蝦名らの報告 (参 3.1-1) を参考に、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用した溶液の 2 種類を用いて腐食速度の違いを評価する。表 3.1.1-1 に溶液組成および添加試薬を示す。

3.1.2 供試材料および試験片

供試材料は、平成 24 年度に作成した R-SUS304ULC 相当材である。供試材料の化学組成を表 3.1.2-1 に示す。この SUS304ULC 鋼の板材より長さ 10mm、幅 10mm、厚さ 5mm 角材を切り出し、支持用の穴をあけ、試験片とした。この試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定および重量測定後に試験に供した。

3.1.3 試験装置

減圧浸漬腐食試験装置の概略を図 3.1.3-1 に示す。試験片 2 個をセパラブルフラスコ内に配置し、後静かに腐食試験用模擬溶液 200mL をセパラブルフラスコに注入した。セパラブルフラスコ上部に内部に冷却水を流したコンデンサを接続し、試験溶液の蒸気を還流できるようにした。また、コンデンサを通して減圧ポンプと接続し、セパラブルフラスコ内を減圧状態で一定に調節できるようにした。加熱にはマントルヒーターを使用し、出力は、先端が堆積層の直上となる様に設置した熱電対と温度調節器で温度一定になる様に制御した。また、フラスコはホットスターラー上に設置し、攪拌子で攪拌させながら試験を行った。

3.1.4 試験条件

表 3.1.4-1 に試験条件をまとめる。使用試薬の違いを評価するために、温度 55°C、圧力約 50Torr において $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 使用液および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 使用液での試験を行った。また、沸騰の有無の影響を評価する為に、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 使用液において常圧下での 55、80、100°C での沸騰の無い浸漬腐食試験を行った。

また、2.4 と同様に、240 時間を 1 バッチとしたバッチ試験を行った。バッチ毎に腐食試験用模擬溶液は更新した。試験片はバッチ間で、試験片重量測定、表面観察を行った。

3.1.5 試験結果

図 3.1.5-1 に各バッチ後の試験片の外観写真および表面 SEM 像を示す。いずれの条件でも、粒界に沿って減肉する粒界腐食が観察され、それが進行すると結晶粒が脱落する脱粒

が観察された。Nd(NO₃)₃・6H₂O 使用液の観察結果より、減圧で沸騰させた 55℃での試験では 480 時間で脱粒が確認できるが、常圧で沸騰のない 55℃の場合では、1200 時間で脱粒が始まっている。同一温度でも沸騰条件の方が早く脱粒がはじまり、腐食の進行が速い事がわかる。また、試験温度の上昇とともに脱粒が確認できる時間が速くなり、腐食の進行が速い。Nd(NO₃)₃・6H₂O 使用液と Mg(NO₃)₂・6H₂O 使用液の試験を比較すると、Mg(NO₃)₂・6H₂O 使用液は 240 時間より脱粒がはじまり、Nd(NO₃)₃・6H₂O 使用液よりも腐食の進行が速かった。

図 3. 1. 5-2 に各バッチ間の重量減少より算出した腐食速度の経時変化を示す。いずれも、初めは腐食速度が増加するが、Nd(NO₃)₃・6H₂O 使用液で常圧 100℃の条件では、480 時間以降腐食速度が一定である。表面観察結果と比較すると、常圧 100℃の条件では、十分に脱粒がおこっており、これまでの硝酸溶液中の SUS304 系ステンレス鋼の腐食と同様に、脱粒が進行する事により腐食速度が定常となっていると考える。他の条件では、腐食速度は時間とともに上昇している。Nd(NO₃)₃・6H₂O 使用液の試験結果より、減圧沸騰させた 55℃よりも常圧沸騰 55℃の方が腐食速度は小さい。また、温度が上昇するとともに腐食速度は増加した。これは、表面観察結果と一致している。Nd(NO₃)₃・6H₂O 使用液と Mg(NO₃)₂・6H₂O 使用液の試験を比較すると Mg(NO₃)₂・6H₂O 使用液の方が腐食速度は大きく、表面観察結果とも一致している。

2. 4 にて行った模擬デポジットを用いた減圧下浸漬腐食試験において、溶液中に堆積させた試験片から得た腐食速度の経時変化を、本節における Nd(NO₃)₃・6H₂O 使用液中の減圧沸騰 55℃での試験と比較する。両者の違いは、温度に 2℃違いがあり、沸騰の有無があることである。図 3. 1. 5-3 に腐食速度の経時変化の比較を示す。両者はよく一致しており、非沸騰でおこなった模擬デポジットを用いた減圧下浸漬試験は、沸騰条件をとほぼ同等の腐食速度となることわかる。従って、非沸騰であっても減圧にすることで、沸騰条件を再現できていると考える。

参考文献

(参 3.1-1) 蝦名哲成、山崎 秀、加納洋一、加藤千明、山本正弘、“沸騰高濃度硝酸塩中におけるステンレス鋼の腐食に及ぼすクロムの影響”、公益社団法人腐食防食学会 第 59 回材料と環境討論会、平成 24 年 9 月 24-26 日、旭川大雪クリスタルホール、pp. 31-34、No. A-107(2012)

表 3. 1. 1-1 溶液組成および添加試薬


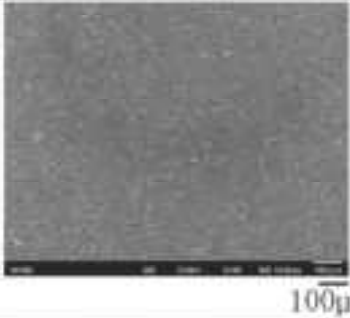

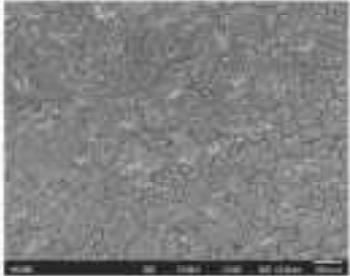

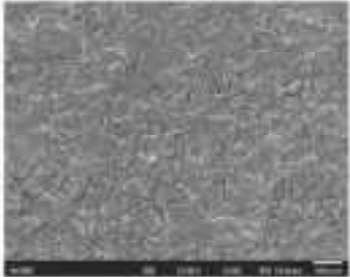

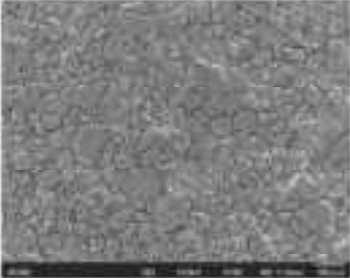

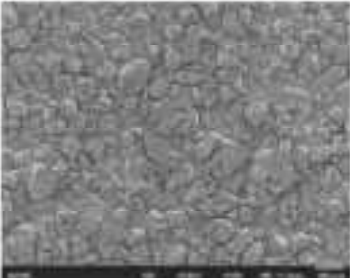
元素	g/dm ³	mol/dm ³	添加試薬
H ⁺		8	HNO ₃
Ru	11. 9	0. 118	Ru(NO) (NO ₃) ₃
Ce	15. 6	0. 111	Ce(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Cr	1. 3	0. 025	Cr(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O
Fe	5	0. 0895	Fe(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O
V	0. 62	0. 0122	V ₂ O ₅
NO ₃ ⁻		1. 51	Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O または Mg(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O

表 3. 1. 2-1 供試材料 (SUS304ULC 鋼) の化学組成 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS304ULC 鋼	0. 009	0. 38	1. 11	0. 012	0. 002	10. 63	18. 43
規格値	<0. 020	<1. 00	<2. 00	<0. 045	<0. 030	9. 00-13. 00	18. 00-20. 00

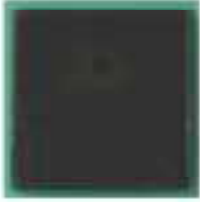






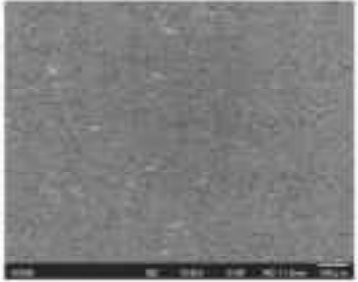

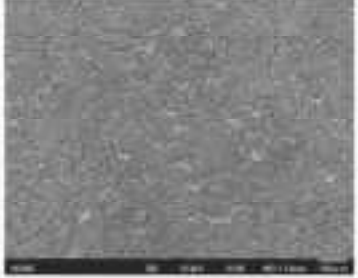
表 3. 1. 4-1 試験条件

溶液 (使用試薬)	圧力条件	温度 (°C)
Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O 使用液	減圧 (約 7kPa)	55
	常圧	55
		80
		100
Mg(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O 使用液	減圧 (約 7kPa)	55

Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O使用液、減圧55℃		
試験時間	外観	表面SEM像
240		
480		
720		
960		
1200		


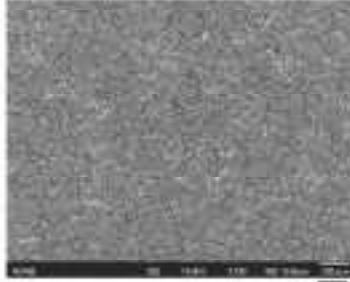

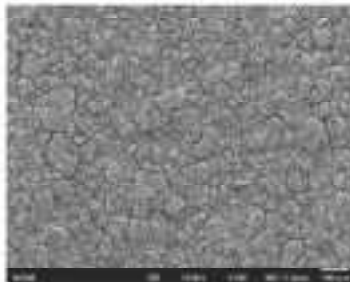

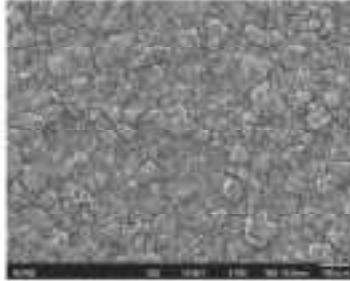

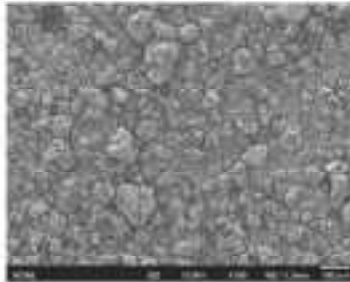

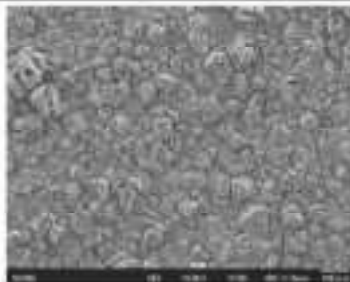
(a) Nd(NO₃)₃·6H₂O使用液、減圧55℃での試験

図 3. 1. 5-1 に各バッチ後の試験片の外観写真および表面 SEM 像

Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O使用液、常圧55℃		
試験時間	外観	表面SEM像
240	 10mm	 100μm
480		
720		
960		
1200		


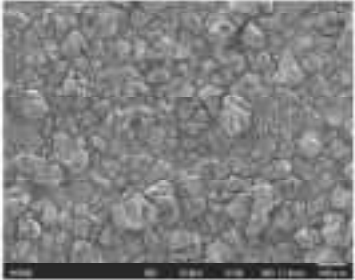

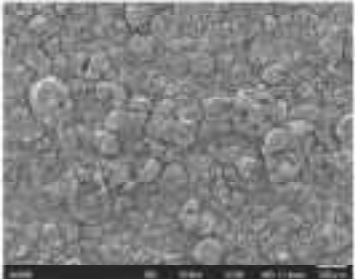

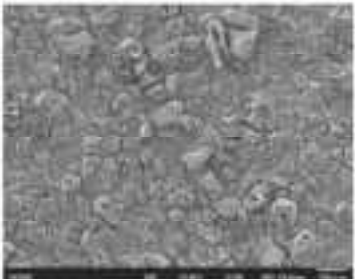

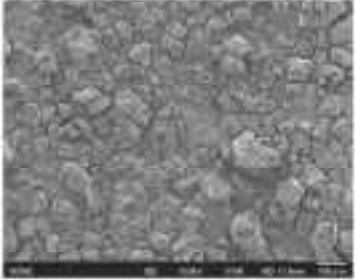

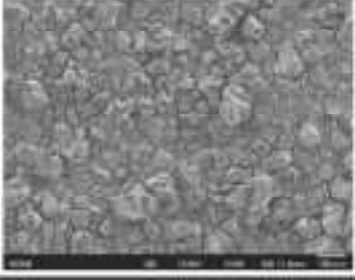
(b) Nd(NO₃)₃·6H₂O使用液、常圧55℃での試験

図3.1.5-1 各バッチ後の試験片の外観写真および表面SEM像

Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O使用液、常圧80℃		
試験時間	外観	表面SEM像
240	 10mm	 100µm
480		
720		
960		
1200		


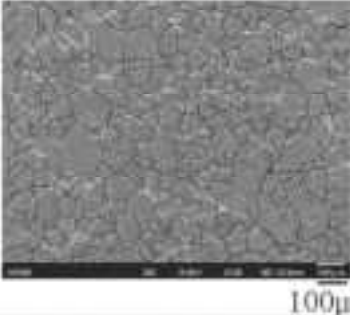



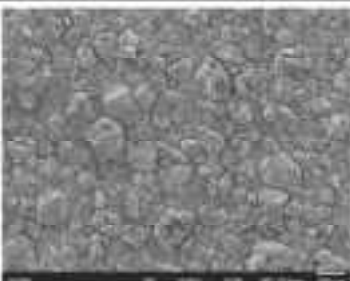

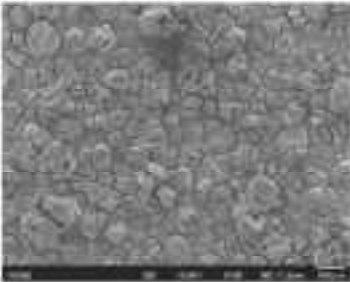

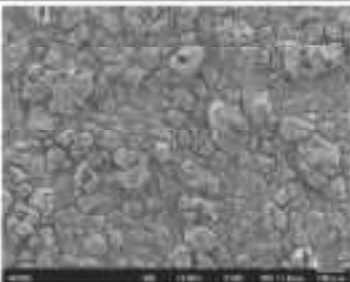
(c) Nd(NO₃)₃·6H₂O 使用液、常圧 80℃での試験

図 3. 1. 5-1 各バッチ後の試験片の外観写真および表面 SEM 像

Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O使用液、常圧100℃		
試験時間	外観	表面SEM像
240	 10mm	 100µm
480		
720		
960		
1200		

(d) Nd(NO₃)₃·6H₂O 使用液、常圧 100℃での試験

図 3. 1. 5-1 各バッチ後の試験片の外観写真および表面 SEM 像

Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O使用液、減圧55℃		
試験時間	外観	表面SEM像
240		
480		
720		
960		
1200		

(e) Mg(NO₃)₂·6H₂O使用液、減圧55℃での試験

図3.1.5-1 各バッチ後の試験片の外観写真および表面SEM像

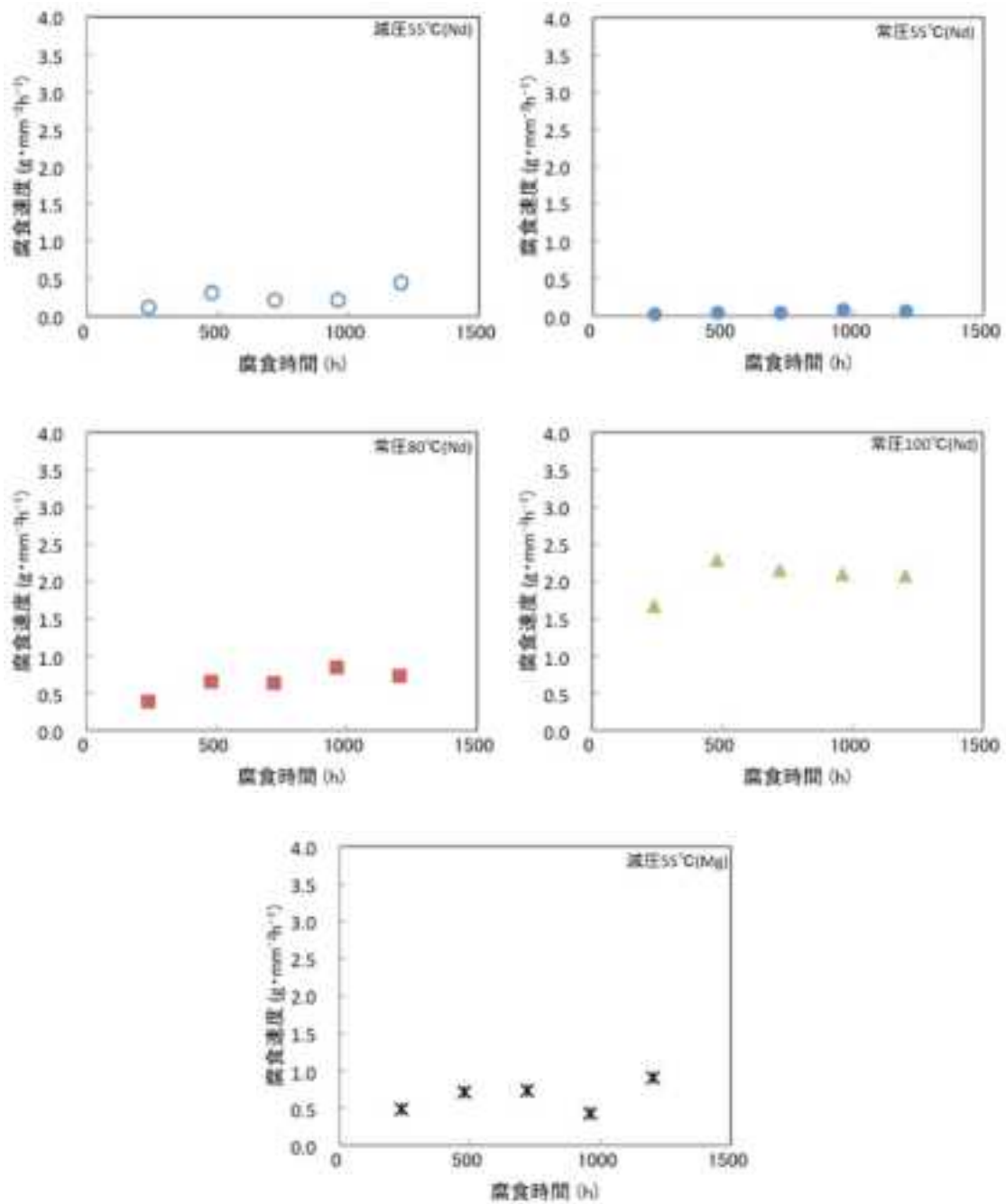


図 3.1.5-2 各バッチ間の重量減少より算出した腐食速度の経時変化

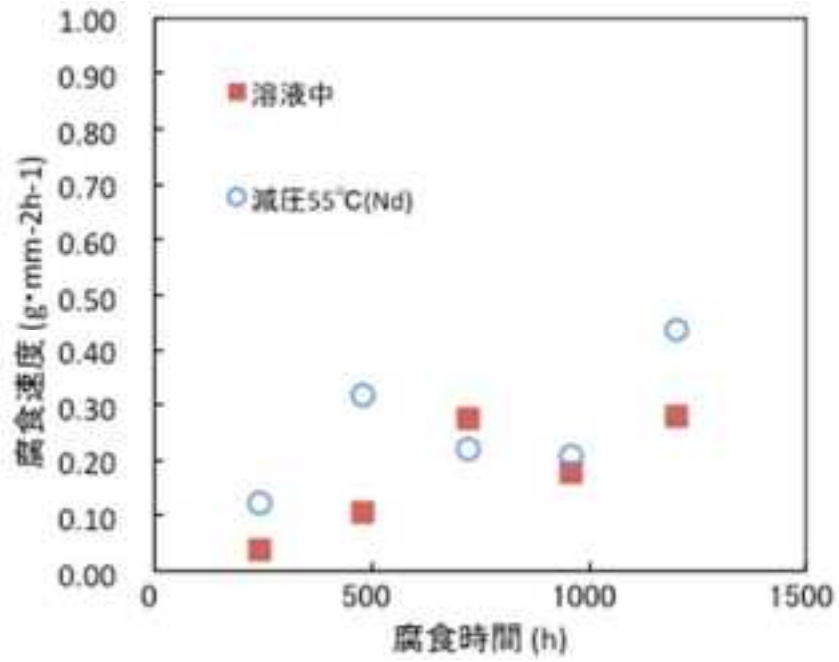


図 3. 1. 5-3 腐食速度の経時変化(2. 4 項の模擬デポジットを用いた減圧浸漬腐食試験での溶液中の結果と、本項の減圧沸騰浸漬腐食試験の結果との比較)

3.2 減圧下における運転条件の腐食への影響評価試験

3.2.1 試験方法

減圧下における運転条件の腐食への影響評価として、主に腐食速度の温度依存性を調べることにし、加えて試験装置内の圧力を変化させて同じ温度での減圧沸騰条件と常圧非沸騰条件での腐食速度の比較を行った。また、腐食を加速するために試験溶液に添加したVについて、試験条件と同一の温度、減圧沸騰及び常圧非沸騰の環境での価数変化を調べ、腐食試験中の価数の状態を確認した。

(a) バナジウム価数変化試験方法

バナジウムの価数変化試験は、3M ($3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)の硝酸に33mMのV(IV)を添加した溶液を調製して、所定の温度に加熱後、一定間隔で溶液をサンプリングし、V(IV)の濃度を測定することによって、V(IV)からV(V)への価数変化を把握する方法で行った。試薬には、酸化硫酸バナジウム ($\text{VOSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$) を硝酸に溶かしたのち、V(IV)を33mM含む硝酸3Mの溶液を調製した。調製した溶液500mLを図3.2.1-1に示す浸漬試験用のセパラブルフラスコに入れ、所定の圧力及び温度に調整し、昇温が終了した時を試験開始時間とした。溶液のサンプリングは、常圧条件(試験圧力101kPa)の場合は、20分までは5分ごとに、20分から220分までは20分ごとに行った。一方、減圧条件の場合は、一旦常圧に戻してサンプリングした後に試験圧力に戻す方法とし、220分まで20分ごとに行った。試験温度と圧力の条件を表3.2.1-1に示す。溶液の沸騰・非沸騰の影響を調べるため、同じ温度で常圧の非沸騰条件と減圧した沸騰条件の試験を行った。なお、試験温度70°Cの場合は、他とは異なり、Ndの硝酸塩($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$)を0.1M追加して添加した溶液にて実施したが、酸濃度や硝酸濃度はほとんど同じであるので比較データとして用いることとした。サンプリング間隔は常圧条件の場合は約10分ごとに、減圧条件の場合は約15分ごとに行った。サンプリングした溶液は吸光度測定を行い、V(IV)の波長760nmの吸光度減少測定によりV(IV)の濃度を定量した。

(b) 減圧下浸漬腐食試験方法

3Mの硝酸溶液の常圧沸騰温度以下の100°C以下での腐食速度の温度依存性を調べるに当たり、試験装置内の圧力を変化させ、同じ温度での溶液の沸騰の有無の違いによる腐食速度への影響を調べるため、減圧沸騰条件と常圧非沸騰条件での腐食試験を行い、比較を行った。試験に用いた供試材料は、平成20年度に製作したR-SUS310Nb相当のステンレス鋼である。その化学組成及び製作条件等を表3.2.1-2及び表3.2.1-3に示す。供試材料を用いて図3.2.1-2に示す寸法の短冊形の試験片を加工して試験に供した。試験装置にはそれぞれ2個の試験片を入れてN=2として実施した。試験溶液は硝酸3Mに五酸化バナジウムを用いてV(V)を33mM添加した溶液とした。試験温度と試験圧力の条件を表3.2.1-4に示す。試験装置は図3.2.1-3に示す減圧下浸漬腐食試験装置を用いた。溶液の加熱はマントルヒーターを用いて行った。減圧条件

$$\lambda(T) = aT + \lambda_0 \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots (3.2.1-3)$$

ここで、 a は傾き、 λ_0 は切片の値とする。式 3.2.1-3 を式 3.2.1-2 に代入すると、以下となる。

$$q = -(aT + \lambda_0) \frac{dT}{dx} \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots (3.2.1-4)$$

境界条件として $x=0$ のとき、 $T=T_w$ (表面温度、 $^{\circ}\text{C}$) とし、式 3.2.1-4 を積分すると、以下のように変形される。

$$\left(\frac{a}{2} T_w^2 + \lambda_0 T_w \right) - \left[qx + \left(\frac{a}{2} T^2 + \lambda_0 T \right) \right] = 0 \cdots \cdots \cdots \cdots (3.2.1-5)$$

式 3.2.1-5 を用いて各熱電対の温度を T とその表面からの距離を x から、最適な q と表面温度 T_w が求められる。なお、SUS304 の熱伝導率の温度依存性の文献値^{([参 3.2.1-1](#))}を用いると、100-700 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で、以下の式で表される。

$$\lambda(T) = 0.0138 \cdot T + 15.243 \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots (3.2.1-6)$$

次に、沸騰曲線を作成し、表面温度の補正値を求める。

伝熱面の熱流束 q は、伝熱面温度 T_w と溶液の飽和温度 (沸点) T_{sat} ($^{\circ}\text{C}$) の差で示される伝熱面過熱度 ΔT_{sat} ($^{\circ}\text{C}$) と熱伝達率 h ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$) により、以下の式で表される。

$$q = h \Delta T_{sat} = h(T_w - T_{sat}) \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots (3.2.1-7)$$

式 3.2.1-5 にて得られる T_w と試験により得られる T_{sat} との差から ΔT_{sat} を求め、式 3.2.1-5 にて得られる q と ΔT_{sat} との関係をプロットすれば、本研究における沸騰曲線が作成できる。それぞれの試験の結果から得た q と上記により作成した沸騰曲線から、表面温度の補正値 T_w' を得ることができる。

なお、溶液の加熱は行わず、試験片下面のヒーター及びヒーターロッドからの加熱のみとした。試験は、一つの試験片について表 3.2.1-5 に示すバッチ No. の順に実施し、1 条件について 480h \times 3 バッチの試験を連続して実施し、終了後に次の温度条件で試験を継続した。試験開始当初は予備腐食として常圧沸騰条件で 240h の腐食試験を行った。バッチ終了後には試験片の重量及び寸法の測定と、外観観察、表面 SEM 観察を行った。試験溶液はバッチ終了後に交換

した。腐食速度 $CR(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$ は式 3.2.1-1 によって求めた。肉厚減少量は、1 バッチ間の変化として求め、試験片の接液面の肉厚を直交する直径方向に 5 点ずつ計 9 点測定（中心は重複するので 1 点とした）し、その平均値を、バッチ間の平均値との差として求めた。

参考文献

(参 3.2.1-1) 第 3 版 鉄鋼便覧 第 I 巻 基礎、日本鉄鋼協会編、丸善、p.217 (1981)

表 3. 2. 1-1 V 価数変化試験の温度及び圧力条件

試験温度 (目標)	55°C	70°C	80°C	90°C	105°C
沸騰条件 試験圧力	7kPa	24kPa	44kPa	61kPa	101kPa
非沸騰条件 試験圧力	101kPa	101kPa	101kPa	101kPa	—

表 3. 2. 1-2 供試材料の化学組成 (mass%)

材料名	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Al	N	O	B
SUS310Nb 相当材 (H20 年度製作材)	0.014	0.22	0.70	0.012	0.007	20.52	24.69	0.210	0.002	0.003	0.0078	<0.0001
R-SUS310Nb 規格値	<0.020	<0.30	<1.0	<0.020	<0.020	19.0 -22.0	24.0 -26.0	0.15 -0.30	—	—	—	—

表 3. 2. 1-3 供試材の製作条件及び形状

材料名	固溶化熱処理条件	平均粒径	形状等
SUS310Nb 相当材 (H20 年度製作材)	1050°C×30 分 (水冷)	33 μm	圧延板材 (W150×L250×T12)

表 3. 2. 1-4 浸漬腐食試験における温度及び圧力条件

	試験温度 (目標)	70°C	80°C	90°C	100°C
減圧沸騰条件	試験圧力	—	44kPa	61kPa	—
常圧非沸騰条件	試験圧力	101kPa	101kPa	101kPa	101kPa

表 3. 2. 1-5 減圧下伝熱面腐食試験における温度及び圧力条件

バッチ No.	試験時間 h	経過時間 h	試験片表面温度 (目標) °C	溶液温度 °C	試験圧力 kPa	備考
1	240	240	120	105	101	常圧沸騰・予備腐食
2	480	720	90	80	44	減圧沸騰
3	480	1200	90	80	44	減圧沸騰
4	480	1680	90	80	44	減圧沸騰
5	480	2160	100	80	44	減圧沸騰
6	480	2640	100	80	44	減圧沸騰
7	480	3120	100	80	44	減圧沸騰
8	480	3600	105	80	44	減圧沸騰
9	480	4080	105	80	44	減圧沸騰
10	480	4560	105	80	44	減圧沸騰

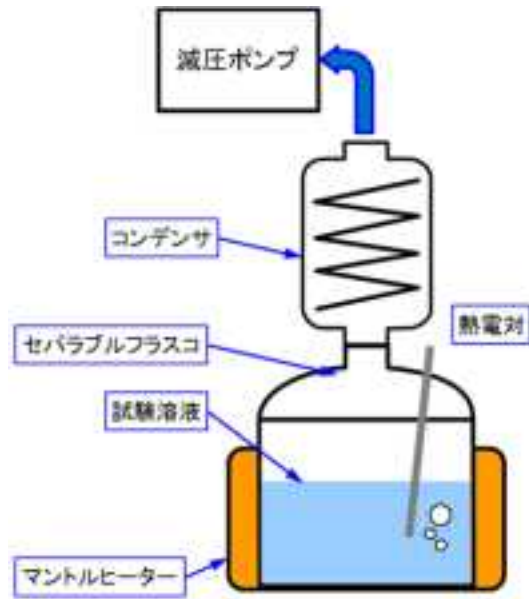


図 3. 2. 1-1 V 価数変化試験装置の概要

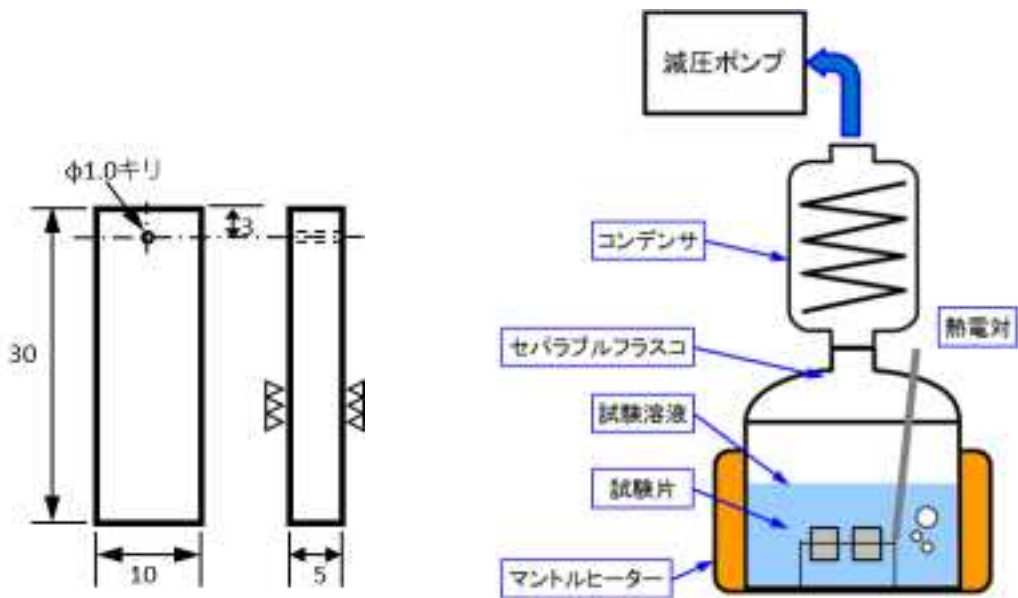
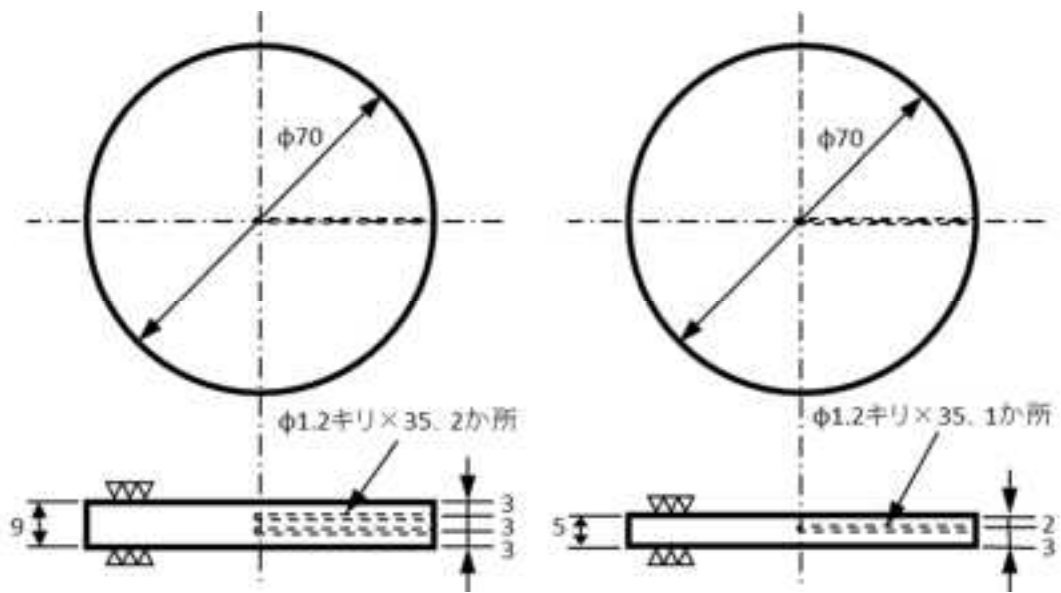


図 3. 2. 1-2 浸漬腐食試験片の形状

図 3. 2. 1-3 減圧下浸漬腐食試験装置の概要



(a) 肉厚 9 mm の試験片

(b) 肉厚 5 mm の試験片

図 3.2.1-4 伝熱面腐食試験片の形状

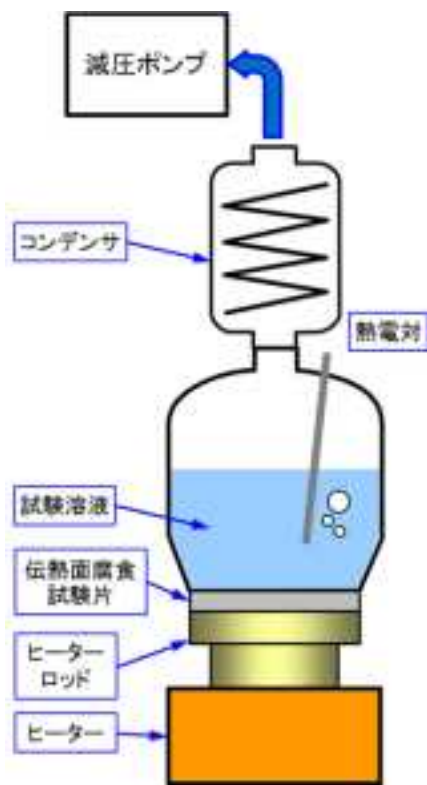


図 3.2.1-5 減圧下伝熱面腐食試験装置の概要


















写真 3. 2. 1-1 減圧下伝熱面腐食試験装置の外観

3.2.2 バナジウム価数変化試験結果



















V(IV)の3M硝酸中での価数変化試験を行った際の溶液の変化を写真3.2.2-1に示す。写真3.2.2-1には70℃での試験を除き、試験開始前から試験終了までのすべての溶液の観察結果を示した。V(IV)を含む硝酸溶液は初期には青色を示すが、高温ほど時間経過とともに緑色からV(V)の色相である黄色に変化することがわかる。沸騰105℃の場合は、昇温終了時(試験時間0分)で既に青色から緑色に変化しており、急速にV(IV)が価数変化していることが分かった。図3.2.2-1には吸光度測定によりV(IV)の濃度の時間変化を測定した結果を示す。55℃及び70℃の場合には、沸騰条件では価数変化によるV(IV)の減少が遅いものに対して、非沸騰条件ではS字曲線を描いて減少し、沸騰よりも価数変化が速くなる結果を示した。80℃及び90℃の場合は、試験開始直後には非沸騰条件の方がV(IV)は速く減少するが、すぐに逆転して、沸騰条件の方が速く減少する傾向を示した。しかし約3.7時間(220分)経過時には、80℃以上では約80%のV(IV)が価数変化したことが分かった。また非沸騰条件の70℃の場合も約2時間経過後には80℃の場合とほぼ同じ程度にまで減少した。

これらの結果から、本研究において実施しているVを酸化性イオンに用いる腐食試験においては、1バッチの試験時間が240hまたは480hであって、80℃以上のV(IV)のV(V)への価数変化の速度に対して十分に試験時間が長いと考えられることから、80℃以上の試験ではVはほぼV(V)で存在すると考えてよいと言える。なお、V(IV)の価数変化に関しては、後述の3.3において検討する。

時間	沸騰(101kPa) 105°C	沸騰(減圧61kPa) 90°C	非沸騰(101kPa) 90°C
溶液調整後			
0分			
5分			
10分			
15分			
20分			


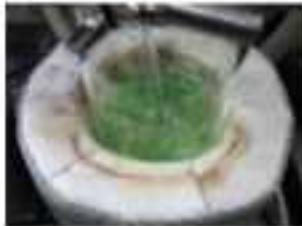









(a) 105°C及び90°Cの場合 (その1)

写真 3.2.2-1 V 価数変化試験における溶液の色の変化の観察結果

時間	沸騰(101kPa) 105°C	沸騰(減圧61kPa) 90°C	非沸騰(101kPa) 90°C
40分			
60分			
80分			
100分			
120分			
140分			










(b) 105°C及び90°Cの場合 (その2)

写真 3.2.2-1 V 価数変化試験における溶液の色の変化の観察結果

時間	沸騰(101kPa) 105°C	沸騰(減圧61kPa) 90°C	非沸騰(101kPa) 90°C
160分			
180分			
200分			
220分			





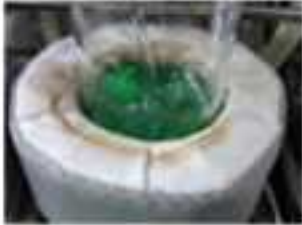







(c) 105°C及び90°Cの場合 (その3)

写真 3. 2. 2-1 V 価数変化試験における溶液の色の変化の観察結果

時間	沸騰(減圧44kPa) 80°C	非沸騰(101kPa) 80°C
溶液調整後		
0分		
5分		
10分		
15分		
20分		









(d) 80°Cの場合 (その1)

写真 3.2.2-1 V 価数変化試験における溶液の色の変化の観察結果

時間	沸騰(減圧44kPa) 80°C	非沸騰(101kPa) 80°C
40分		
60分		
80分		
100分		
120分		
140分		

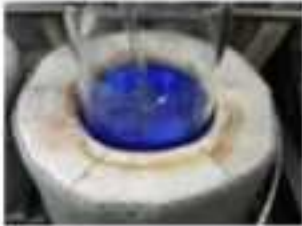








(e) 80°Cの場合 (その2)

写真 3.2.2-1 V 価数変化試験における溶液の色の変化の観察結果

時間	沸騰(減圧44kPa) 80℃	非沸騰(101kPa) 80℃
160分		
180分		
200分		
220分		

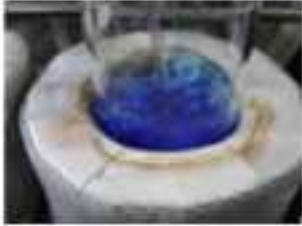











(f) 80℃の場合 (その3)

写真 3. 2. 2-1 V 価数変化試験における溶液の色の変化の観察結果

時間	沸騰(減圧7kPa) 55°C	非沸騰(101kPa) 55°C
溶液調整後		
0分		
5分		
10分		
15分		
20分		

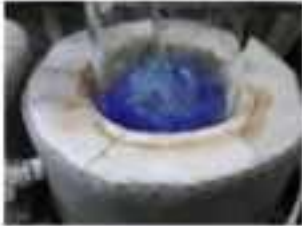





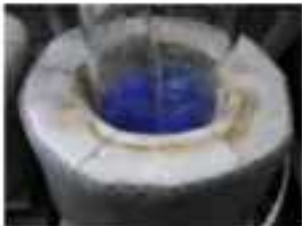

(g) 55°Cの場合 (その1)

写真 3.2.2-1 V 価数変化試験における溶液の色の変化の観察結果

時間	沸騰(減圧7kPa) 55°C	非沸騰(101kPa) 55°C
40分		
60分		
80分		
100分		
120分		
140分		

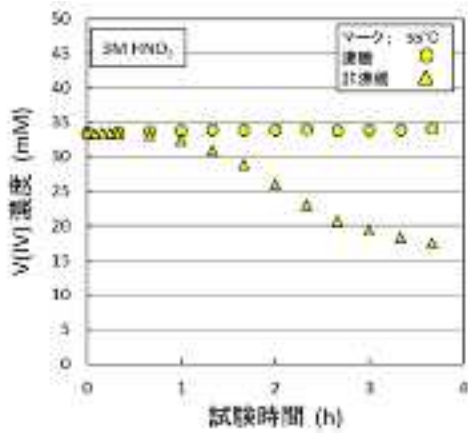
(h) 55°Cの場合 (その2)

写真 3.2.2-1 V 価数変化試験における溶液の色の変化の観察結果

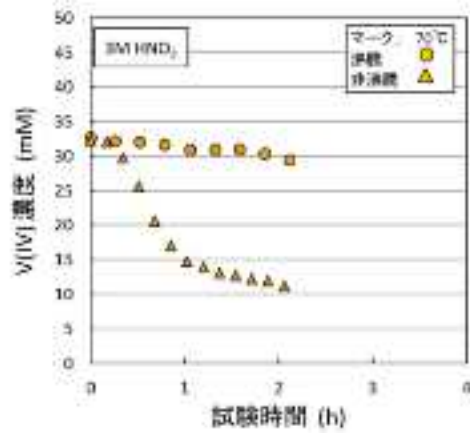
時間	沸騰(減圧7kPa) 55°C	非沸騰(101kPa) 55°C
160分		
180分		
200分		
220分		

(i) 55°Cの場合 (その3)

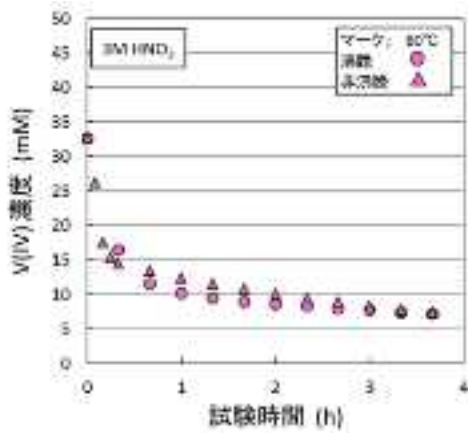
写真 3.2.2-1 V 価数変化試験における溶液の色の変化の観察結果



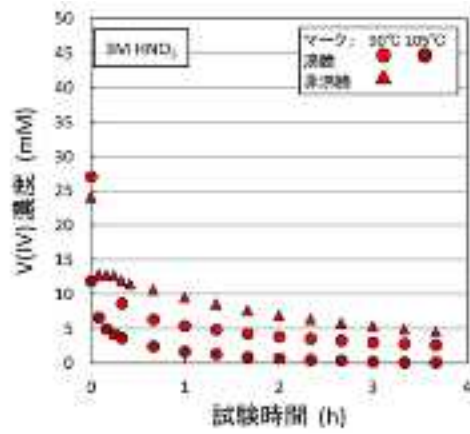
(a) 55°Cの沸騰/非沸騰の比較



(b) 70°Cの沸騰/非沸騰の比較



(c) 80°Cの沸騰/非沸騰の比較



(d) 90°Cの沸騰/非沸騰及び105°Cの沸騰の比較









図 3. 2. 2-1 V(IV)の価数変化試験結果

3.2.3 減圧下浸漬腐食試験結果

Vを33mM添加した3M硝酸溶液を用いた100°C以下での浸漬腐食試験を行った。常圧での70°C、80°C、90°C及び100°Cでの非沸騰条件での腐食試験片の外観観察結果を写真3.2.3-1に示す。長時間の試験を行ったが、異常な腐食（例えば局所的に進展する腐食）は発生しなかった。同じく表面SEMの観察結果を写真3.2.3-2に示す。いずれの温度での粒界腐食が生じたが、特に70°Cの場合には2,160h経過後でも初期の材料表面と思われる平坦な面が所々に見られた。しかし十分に腐食が進行していくと、温度に関わらずほぼ同じ結晶粒の脱落が生じた粒界腐食表面の様相を示した。次に、写真3.2.3-3に減圧での80°C及び90°Cの沸騰条件での腐食試験片の外観と表面SEMの観察結果を示す。いずれも非沸騰条件と同じ粒界腐食形態を示しており、これらの写真からは表面状態の違いは見られない。









図3.2.3-1に非沸騰条件の肉厚減少量の時間変化を示す。6,000h経過後に、100°C及び90°Cではこの材料の平均粒径の33 μm に対して十分に大きく肉厚が減少したが、80°Cでは約100 μm 、70°Cでは約40 μm 程度であった。図3.2.3-2に腐食速度の時間変化を示す。腐食速度は温度が高いほど大きくなった。100°Cと90°Cでは約1,500h経過以降はほぼ一定の腐食速度を示したが、80°Cでは6,000hまでわずかに増加傾向が見られ、70°Cではほとんど一定の腐食速度を示した。次に、図3.2.3-3に沸騰条件の肉厚減少量の時間変化を示す。4,560h経過時点で非沸騰条件の同じ温度の結果の図3.2.3-1(b)及び(c)と比較すると、沸騰条件の方が肉厚減少量は大きいことがわかる。腐食速度も同様で、図3.2.3-4に示した沸騰条件の結果を非沸騰条件の図3.2.3-2(b)及び(c)と比較すると、沸騰条件の方が大きい腐食速度を示した。

常圧での非沸騰条件における腐食速度をアレニウスプロットした結果を図3.2.3-5に示す。図では、試験時間5,760~6,000hの最後の2バッチ分のデータを用いた。図3.2.3-5によると、プロット点は70°Cのデータも含めてほぼ直線上にあることが分かった。見かけの活性化エネルギーは、3.2.2でのVの価数変化の検討結果から、80°C以上の試験データを用いて算出した結果、76.4 kJ $\cdot\text{mol}^{-1}$ と算出された。次に、沸騰条件における腐食速度をアレニウスプロットした結果を図3.2.3-6に示す。図では、試験時間4,320~4,560hの最後の2バッチ分のデータを用いた。また、比較のため、図3.2.3-5で見かけの活性化エネルギーを求めるために作成した80~100°Cでの温度依存性の最適直線を示した。沸騰条件の腐食速度は非沸騰条件に比べてわずかに大きくなった。現状では2温度条件での結果しかないが、非沸騰条件の温度依存性とほぼ同じ傾きを示していると考えられる。

経過時間	常圧非沸騰浸漬 100°C 外観	
	TP.No.TM-7	T.P.No.TM-8
720h		
1200h		
1680h		
2160h		

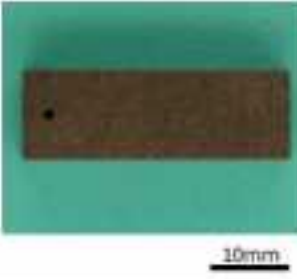
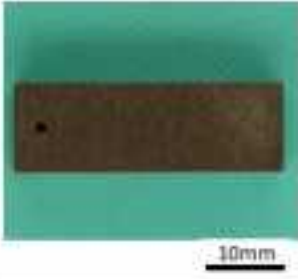






(a) 試験温度 100°C (その1)

写真 3.2.3-1 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の外観観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 100°C 外観	
	TP.No.TM-7	T.P.No.TM-B
3120h		
4080h		
5040h		
6000h		









(b) 試験温度 100°C (その2)

写真 3.2.3-1 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の外観観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 90°C 外観	
	TP.No.TM-9	T.P.No.TM-10
720h		
1200h		
1680h		
2160h		


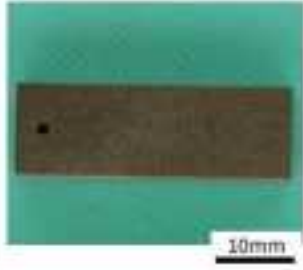






(c) 試験温度 90°C (その1)

写真 3.2.3-1 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の外観観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 90°C 外観	
	TP.No.TM-9	T.P.No.TM-10
3120h		
4080h		
5040h		
6000h		









(d) 試験温度 90°C (その2)

写真 3.2.3-1 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の外観観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 80°C 外観	
	TP.No.TM-3	T.P.No.TM-4
720h		
1200h		
1680h		
2160h		









(e) 試験温度 80°C (その 1)

写真 3.2.3-1 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の外観観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 80°C 外観	
	TP.No.TM-3	T.P.No.TM-4
3120h		
4080h		
5040h		
6000h		









(f) 試験温度 80°C (その2)

写真 3.2.3-1 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の外観観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 70°C / 外観	
	TP.No.TM-11	T.P.No.TM-13
720h		
1200h		
1680h		
2160h		

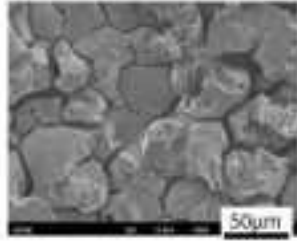
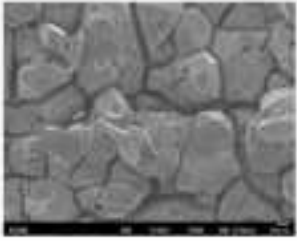
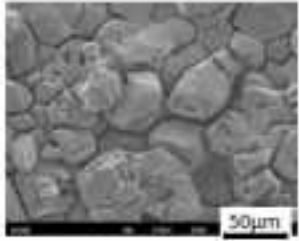
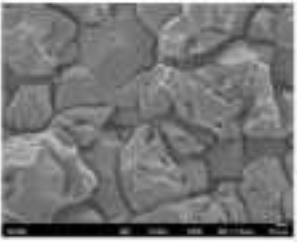
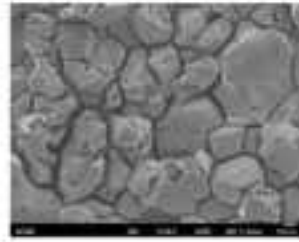
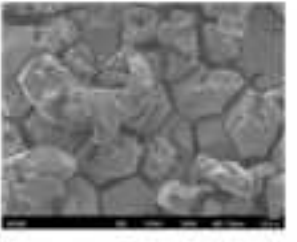
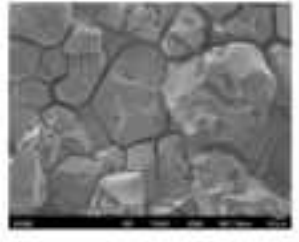
(g) 試験温度 70°C (その1)

写真 3.2.3-1 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の外観観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 70°C 外観	
	TP.No.TM-11	T.P.No.TM-13
3120h		
4080h		
5040h		
6000h		

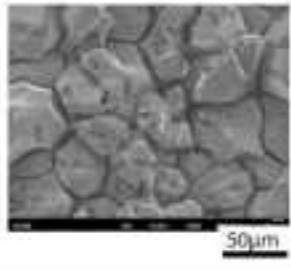
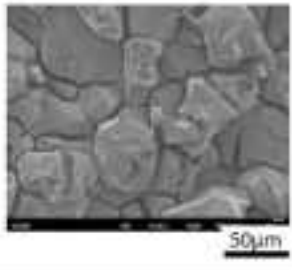
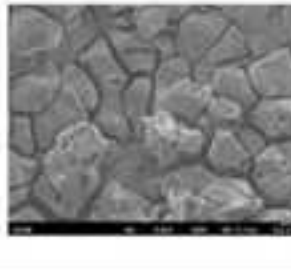
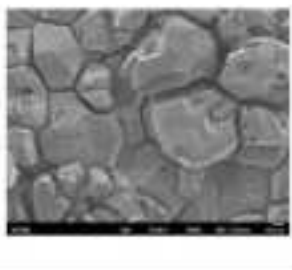
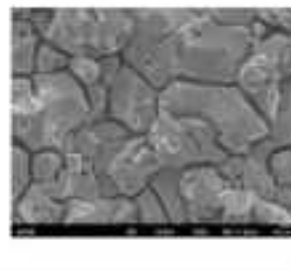
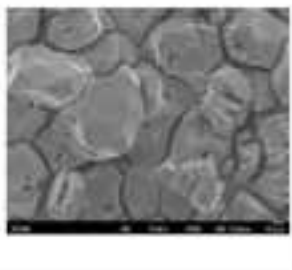
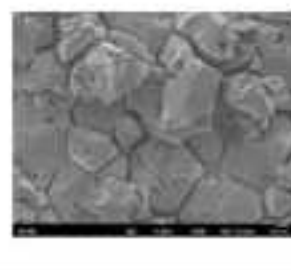
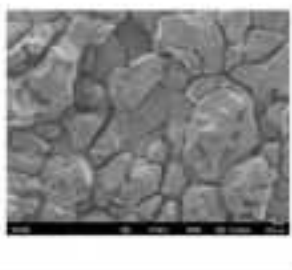
(h) 試験温度 70°C (その2)

写真 3.2.3-1 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の外観観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 100°C 表面SEM観察	
	TP.No.TM-7	T.P.No.TM-8
720h		
1200h		
1680h		
2160h		

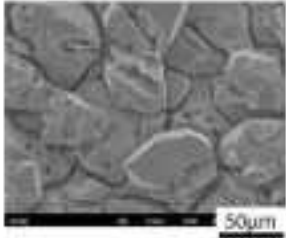
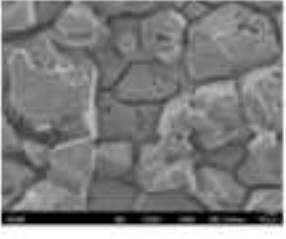
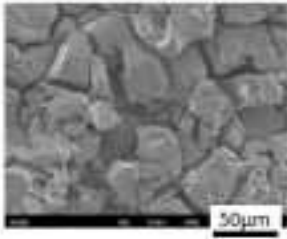
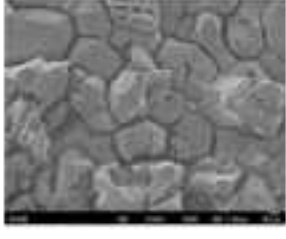
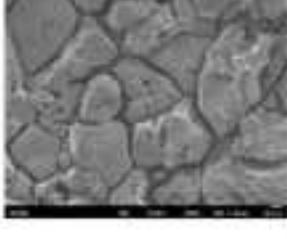
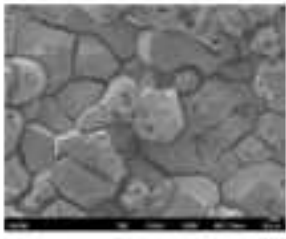
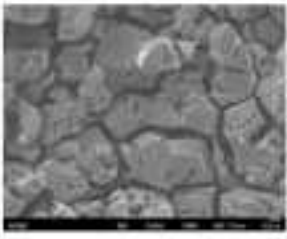
(a) 試験温度 100°C (その1)

写真 3. 2. 3-2 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の表面 SEM 観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 100°C 表面SEM観察	
	TP.No.TM-7	T.P.No.TM-B
3120h		
4080h		
5040h		
6000h		

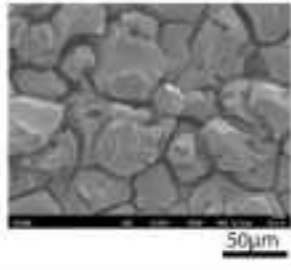
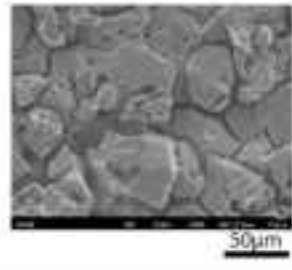
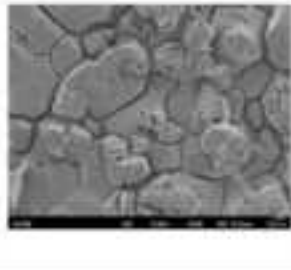
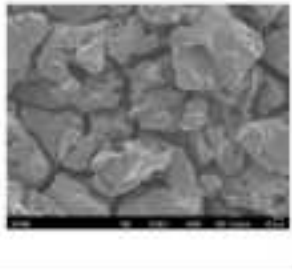
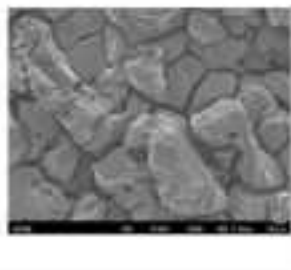
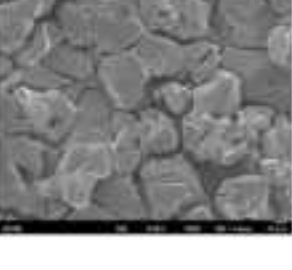
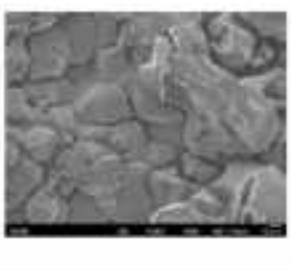
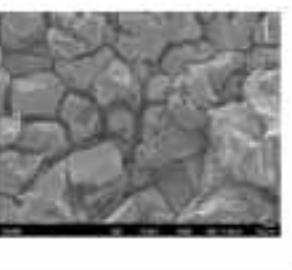
(b) 試験温度 100°C (その2)

写真 3. 2. 3-2 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の表面 SEM 観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 90°C 表面SEM観察	
	TP.No.TM-9	T.P.No.TM-10
720h		
1200h		
1680h		
2160h		

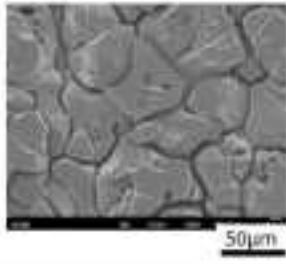
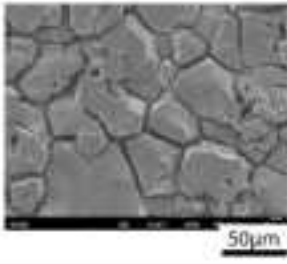
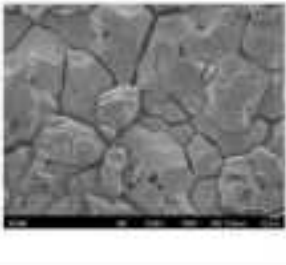
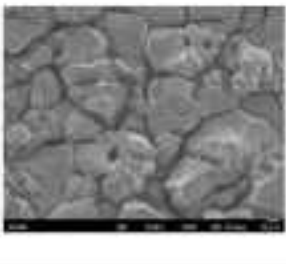
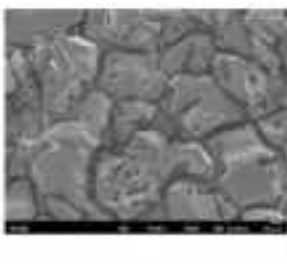
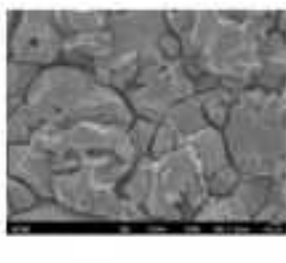
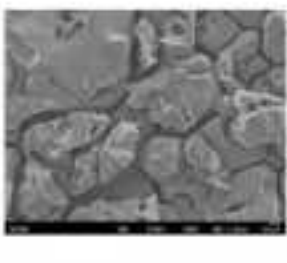
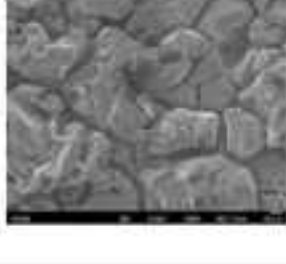
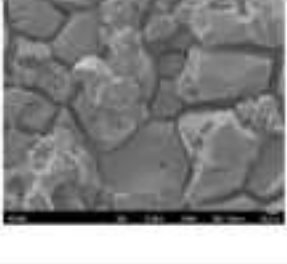
(c) 試験温度 90°C (その1)

写真 3. 2. 3-2 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の表面 SEM 観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 90℃ 表面SEM観察	
	TP.No.TM-9	T.P.No.TM-10
3120h		
4080h		
5040h		
6000h		

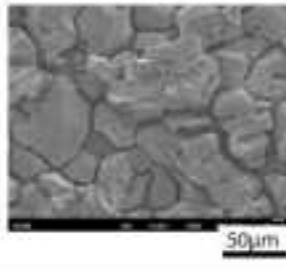
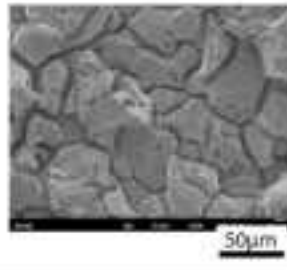
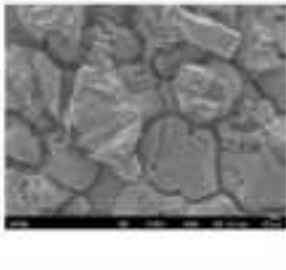
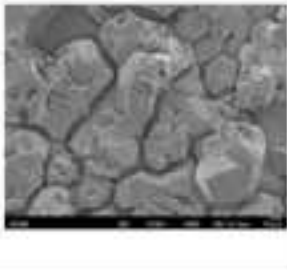
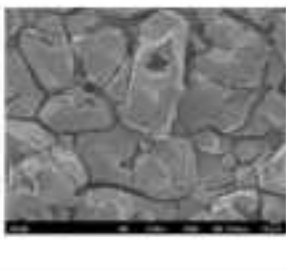
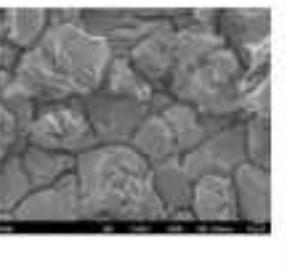
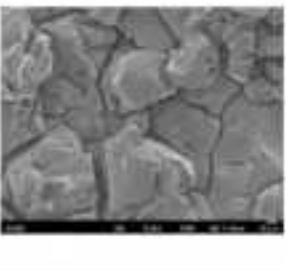
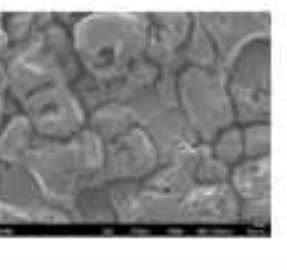
(d) 試験温度 90℃ (その2)

写真 3. 2. 3-2 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の表面 SEM 観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 80℃ 表面SEM観察	
	TP.No.TM-3	T.P.No.TM-4
予備腐食 240h		
720h		
1200h		
1680h		
2160h		

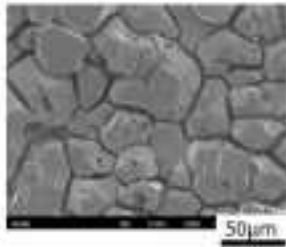
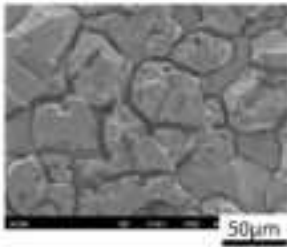
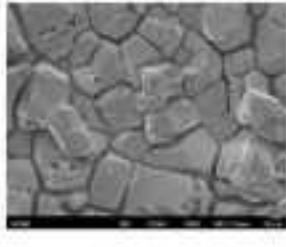
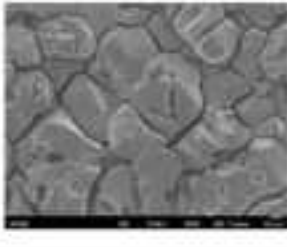
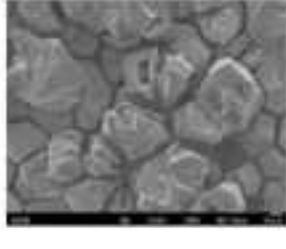
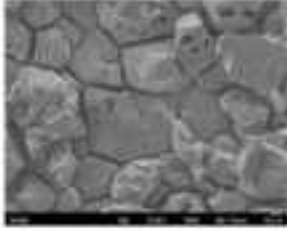
(e) 試験温度 80℃ (その 1)

写真 3. 2. 3-2 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の表面 SEM 観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 80℃ 表面SEM観察	
	TP.No.TM-3	T.P.No.TM-4
3120h		
4080h		
5040h		
6000h		

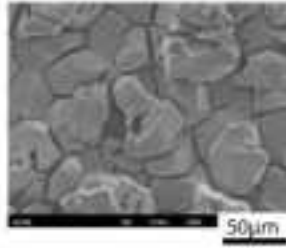
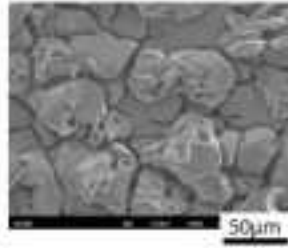
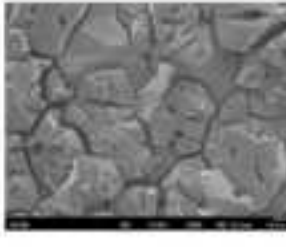
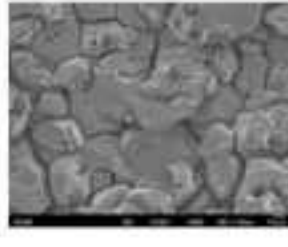
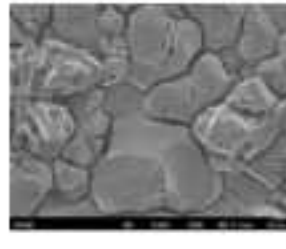
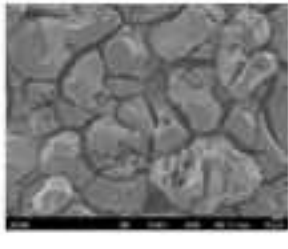
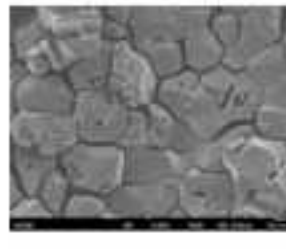
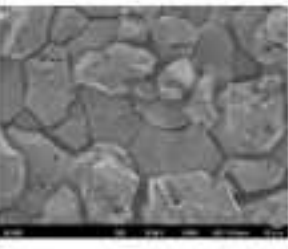
(f) 試験温度 80℃ (その2)

写真 3. 2. 3-2 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の表面 SEM 観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 70°C 表面SEM観察	
	TP.No.TM-11	T.P.No.TM-13
1200h		
1680h		
2160h		


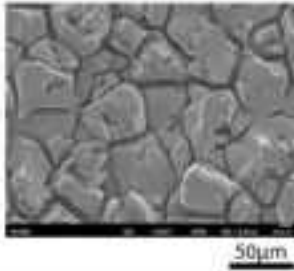

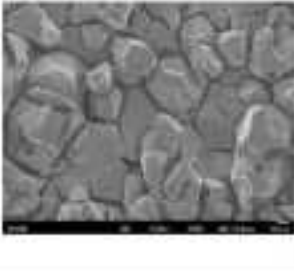

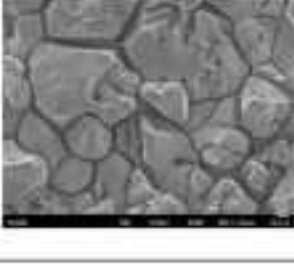

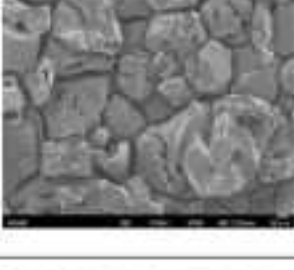

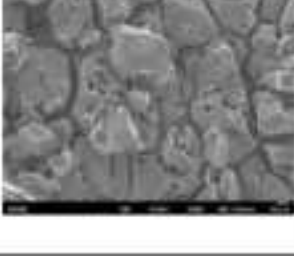
(g) 試験温度 70°C (その 1)

写真 3. 2. 3-2 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の表面 SEM 観察結果

経過時間	常圧非沸騰浸漬 70℃ 表面SEM観察	
	TP.No.TM-11	T.P.No.TM-13
3120h		
4080h		
5040h		
6000h		


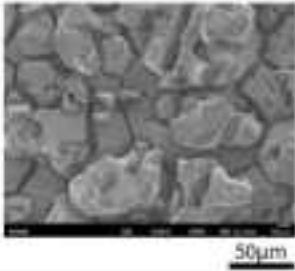

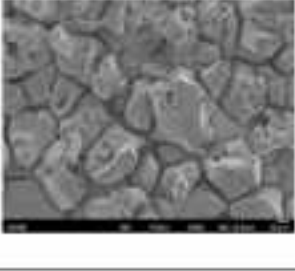

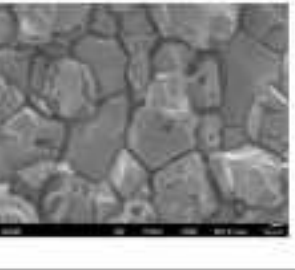

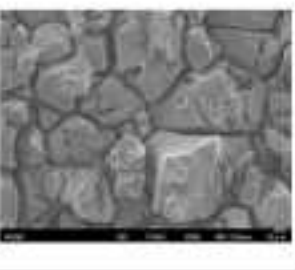

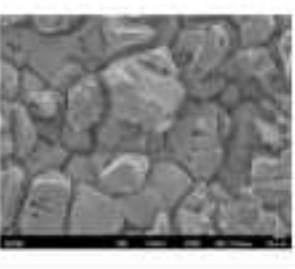
(h) 試験温度 70℃ (その2)

写真 3. 2. 3-2 常圧非沸騰浸漬腐食試験片の表面 SEM 観察結果

経過時間	減圧沸騰浸漬 90°C TP.No.B901	
	外観観察	表面SEM観察
予備腐食 240h		
720h		
1200h		
1680h		
2160h		

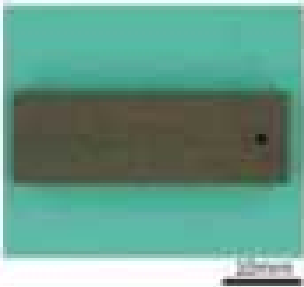
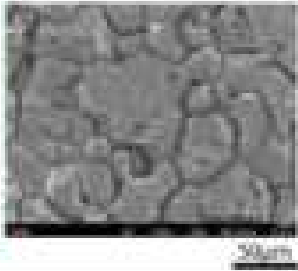
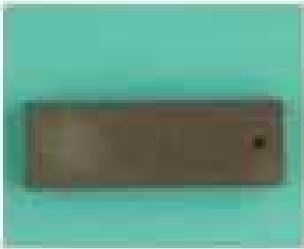
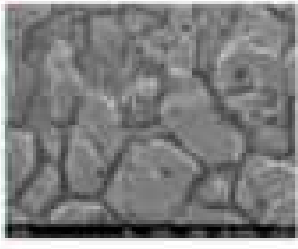
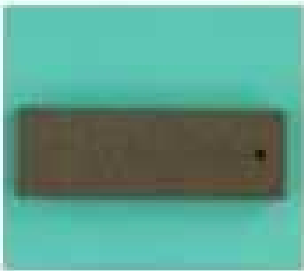
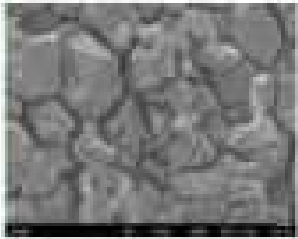
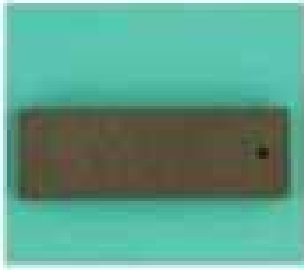
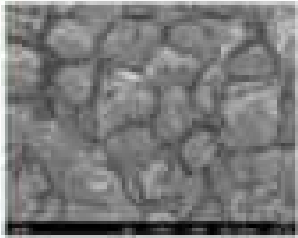
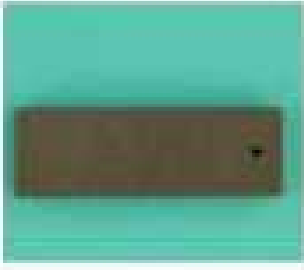
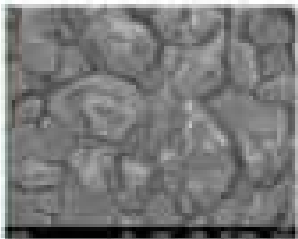
(a) 減圧沸騰条件 90°C (その1)

写真 3. 2. 3-3 減圧沸騰浸漬腐食試験片の外観及び表面 SEM 観察結果

経過時間	減圧沸騰浸漬 90°C TP.No.B901	
	外観観察	表面SEM観察
2640h		
3120h		
3600h		
4080h		
4560h		

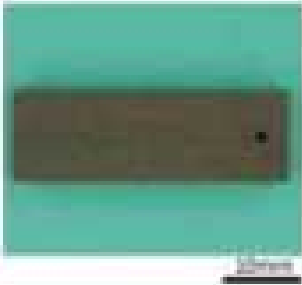
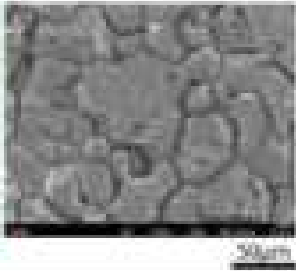
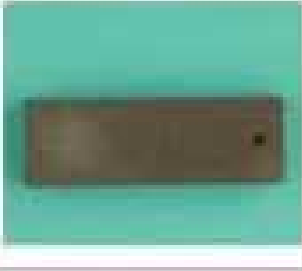
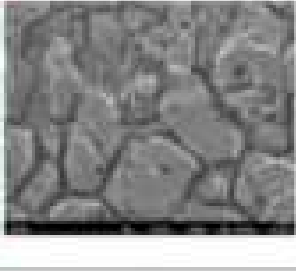
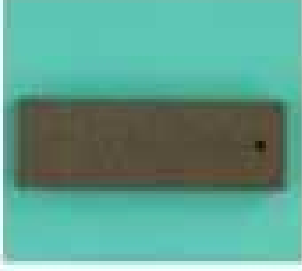
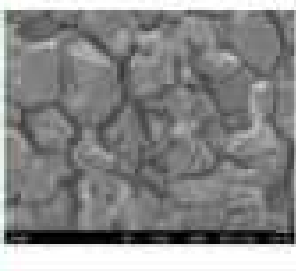
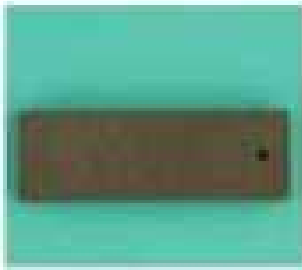
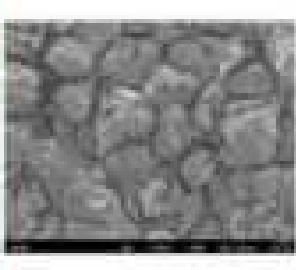
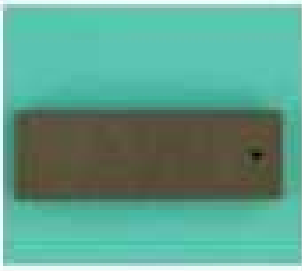
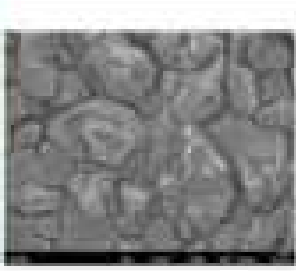
(b) 減圧沸騰条件 90°C (その2)

写真 3. 2. 3-3 減圧沸騰浸漬腐食試験片の外観及び表面 SEM 観察結果

経過時間	減圧沸騰浸漬 90°C TP.No.8801	
	外観観察	表面SEM観察
予備焼成 240h		
720h		
1200h		
1680h		
2160h		

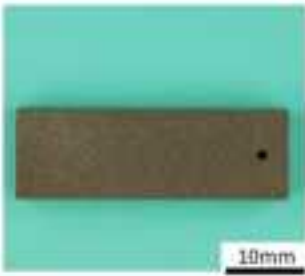
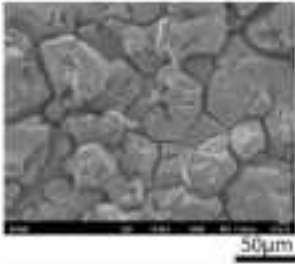

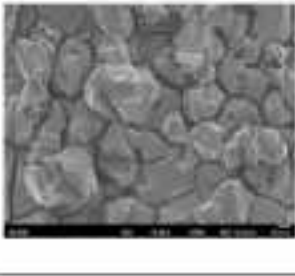

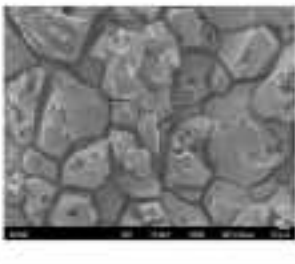

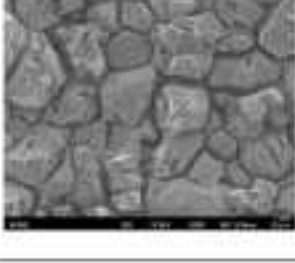

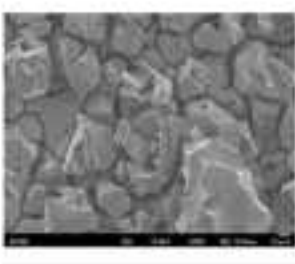
(b) 減圧沸騰条件 90°C (その2)

写真 3.2.3-3 減圧沸騰浸漬腐食試験片の外観及び表面 SEM 観察結果

経過時間	減圧沸騰浸漬 80℃ TP.No.8801	
	外観観察	表面SEM観察
予備浸漬 240h		
720h		
1200h		
1680h		
2160h		

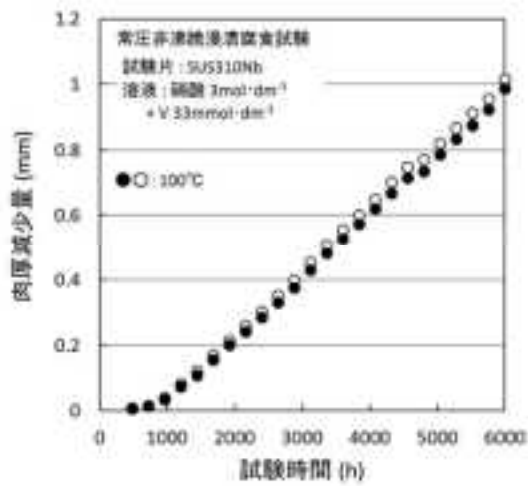
(c) 減圧沸騰条件 80℃ (その1)

写真 3.2.3-3 減圧沸騰浸漬腐食試験片の外観及び表面 SEM 観察結果

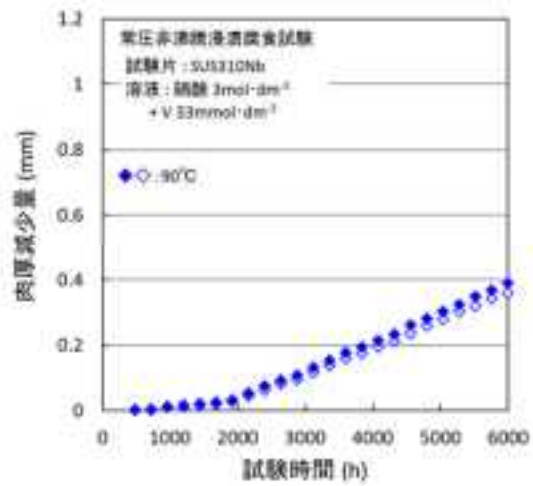
経過時間	減圧沸騰浸漬 80°C TP.No.B801	
	外観観察	表面SEM観察
2640h		
3120h		
3600h		
4080h		
4560h		

(d) 減圧沸騰条件 80°C (その2)

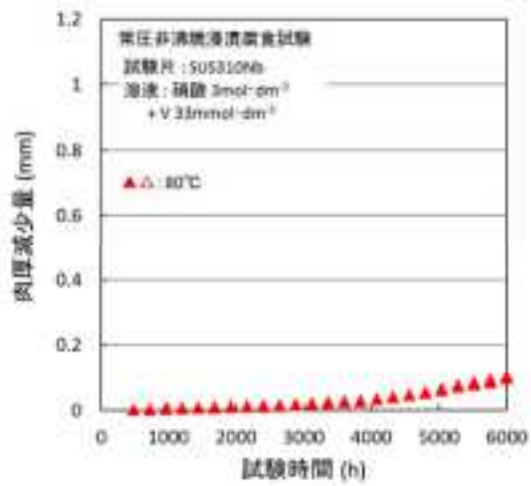
写真 3. 2. 3-3 減圧沸騰浸漬腐食試験片の外観及び表面 SEM 観察結果



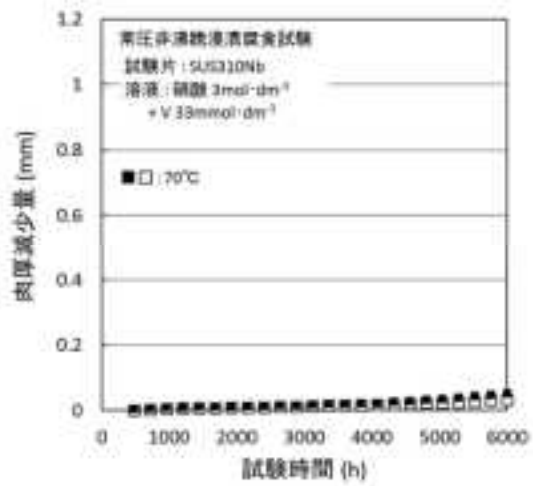
(a) 100°Cの結果



(b) 90°Cの結果

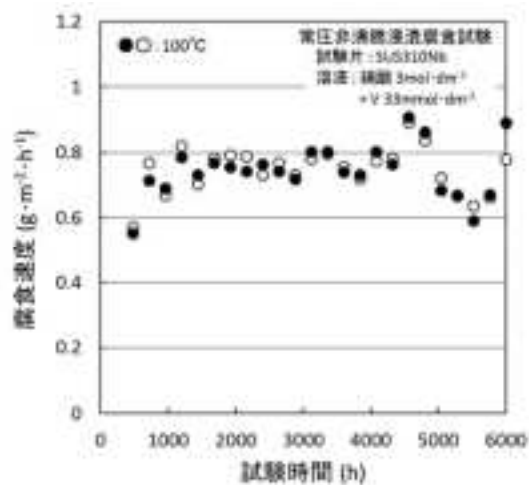


(c) 80°Cの結果

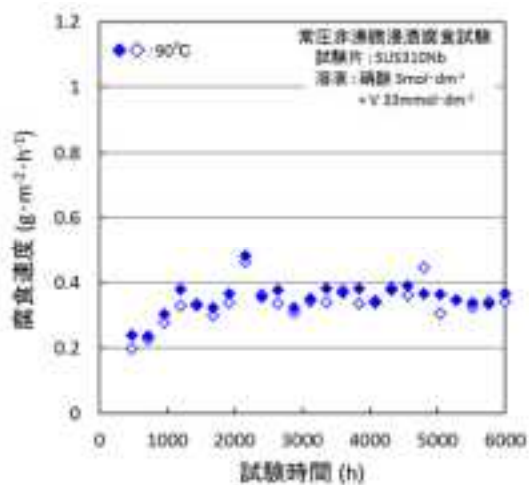


(d) 70°Cの結果

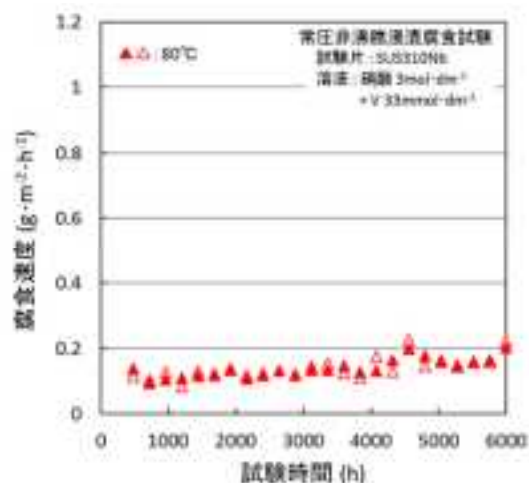
図 3. 2. 3-1 常圧非沸騰浸漬腐食試験における肉厚減少量の時間変化



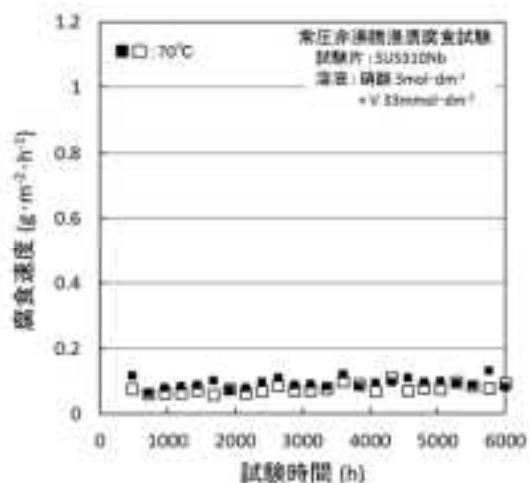
(a) 100°Cの結果



(b) 90°Cの結果

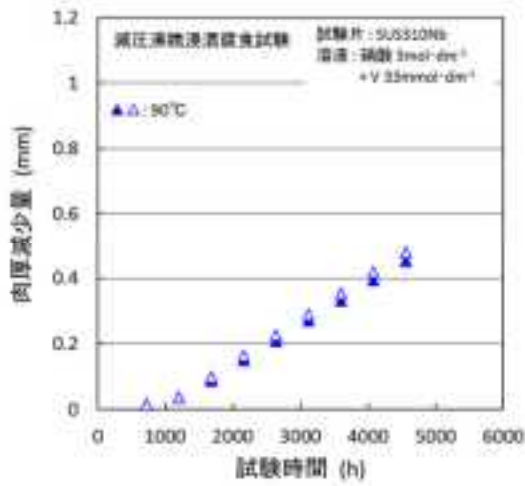


(c) 80°Cの結果

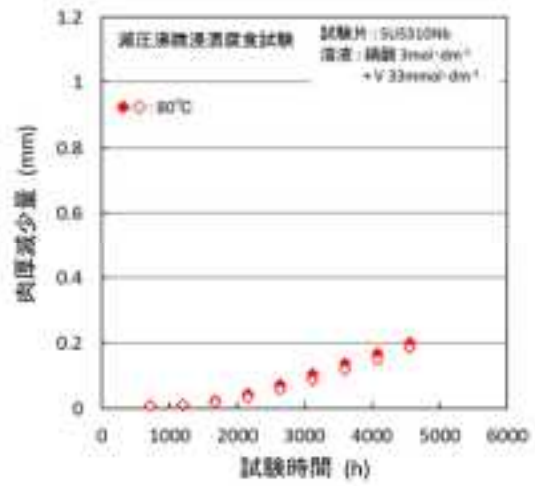


(d) 70°Cの結果

図 3.2.3-2 常圧非沸騰浸漬腐食試験における腐食速度の時間変化

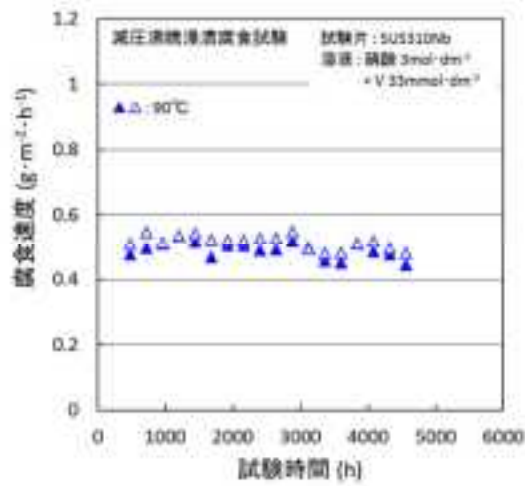


(a) 90°Cの結果

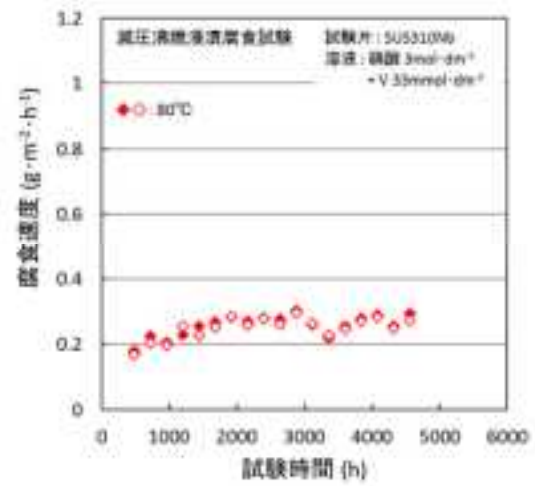


(b) 80°Cの結果

図 3. 2. 3-3 減圧沸騰浸漬腐食試験における肉厚減少量の時間変化



(a) 90°Cの結果



(b) 80°Cの結果

図 3. 2. 3-4 減圧沸騰浸漬腐食試験における腐食速度の時間変化

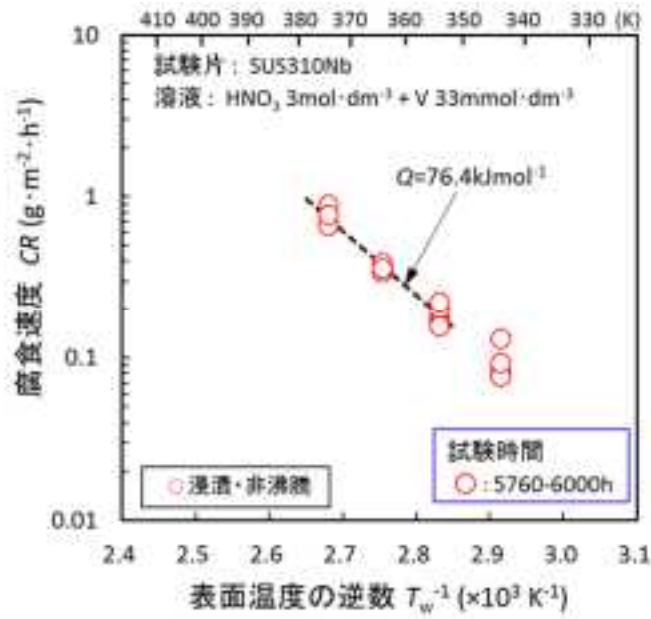


図 3.2.3-5 100°C以下の常圧非沸騰条件での腐食速度の温度依存性

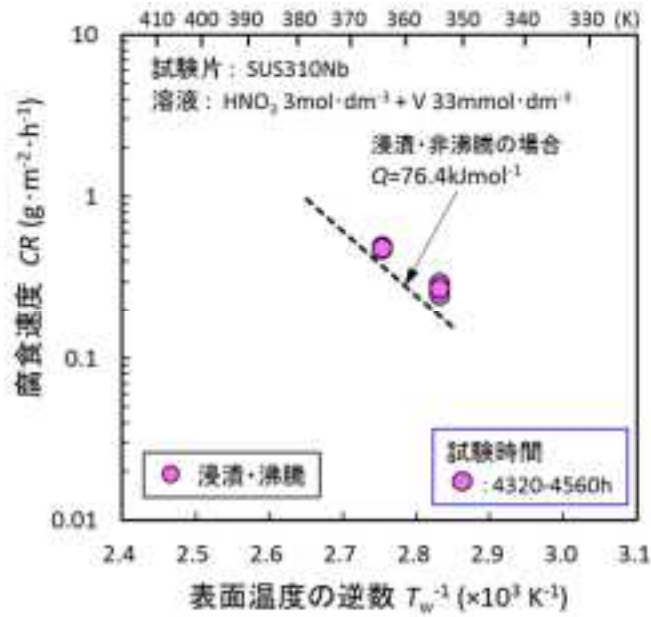


図 3.2.3-6 100°C以下の減圧沸騰条件での腐食速度の温度依存性

3.2.4 減圧下伝熱面腐食試験結果


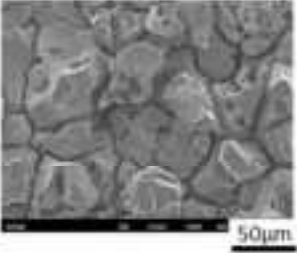

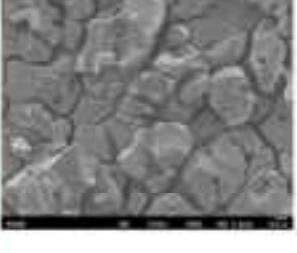

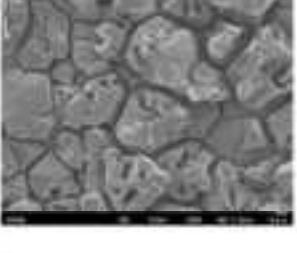

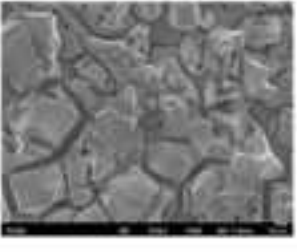

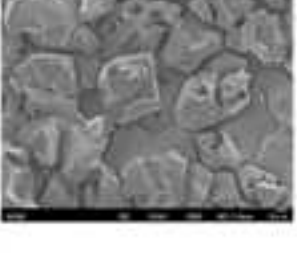
V を 33mM 添加した 3M 硝酸溶液を用いた 100℃以下の減圧沸騰条件での伝熱面腐食試験を行った。写真 3.2.4-1 にすべての試験バッチ終了後の試験片の伝熱面腐食外観と表面 SEM の観察結果を示す。いずれも粒界腐食形態を示しており、これらの写真からは表面状態の違いは見られなかった。

試験バッチ毎の肉厚減少量を図 3.2.4-1 に示す。ばらつきはあるものの、1 つ条件である 3 バッチ間の肉厚減少量はほぼ一定であった。次に試験バッチ毎の腐食速度を図 3.2.4-2 に示す。腐食速度は表面温度の増加に従って大きくなるが、2-4 バッチと 5-7 バッチの差は明確であるが、6-7 バッチと 8-10 バッチの差は明確にはならなかった。この原因は、最高温度になるように設定した条件の 8-10 バッチにおいて、約 80℃で沸騰している溶液の除熱能力に対してヒーターの出力が不足したため、試験片表面の温度が目標として 105℃まで上げられなかったためである。

本試験の結果を用いて沸騰曲線を作成した結果を図 3.2.4-3 に示す。図には、平成 23 年度に求めた常圧沸騰条件での沸騰曲線を併せて示した。図 3.2.4-3 より、減圧沸騰条件の試験結果から求めた伝熱面過熱度と熱流束の関係は、常圧沸騰条件での関係とよく一致することが分かった。この結果から、常圧沸騰条件で求めた沸騰曲線の関係式を用いて、表面温度の温度補正を行って推定値を求めることとした。表 3.2.4-1 に各バッチでの腐食速度、熱流束、溶液温度、表面温度の推定値を求めた結果を示す。この結果から、減圧沸騰伝熱面腐食の温度依存性をアレニウスプロットにより整理した結果を図 3.2.4-4 に示す。また、比較のため、前述の 3.2.3 において、常圧非沸騰浸漬腐食試験の結果から見かけの活性化エネルギーを求めるために作成した 80~100℃での温度依存性の最適直線を示した。減圧沸騰伝熱面における腐食速度は、常圧非沸騰浸漬における腐食速度の温度依存性とよく一致することが分かった。今回は非沸騰での伝熱面腐食試験を行っていないので、伝熱面腐食における沸騰/非沸騰の腐食速度の比較はできない。しかし、浸漬腐食とはほぼ同じ温度依存性を示すことが示された。


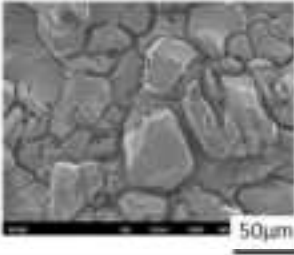

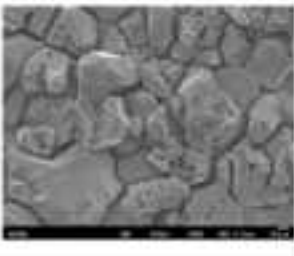

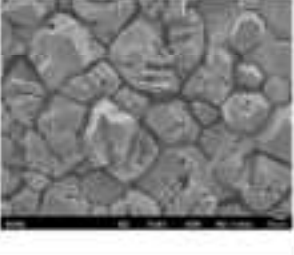

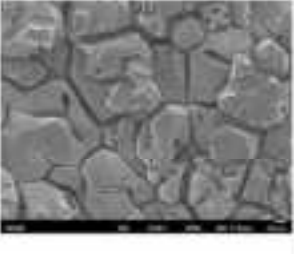

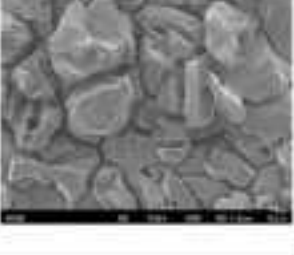
表 3.2.4-1 減圧下伝熱面腐食試験結果

バッチ No.	試験 圧力 kPa	試験片 LV3(9mmt)				試験片 LV4(5mmt)				備考
		腐食速度 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	熱流束 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	表面温度 推定値 $^{\circ}\text{C}$	溶液温度 $^{\circ}\text{C}$	腐食速度 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	熱流束 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	表面温度 推定値 $^{\circ}\text{C}$	溶液温度 $^{\circ}\text{C}$	
1	101	1.96	79.7	119.4	104.5	2.20	105.6	123.0	104.3	予備腐食
2	44	0.33	29.6	87.3	80.8	0.43	50.0	90.7	80.7	
3	44	0.35	30.0	87.9	81.4	0.41	47.1	90.7	81.2	
4	44	0.37	29.7	88.3	81.8	0.39	43.1	90.6	81.7	
5	44	0.63	86.6	98.6	82.7	0.80	108.4	101.6	82.5	
6	44	0.69	86.8	98.4	82.5	0.89	102.6	100.8	82.5	
7	44	0.73	86.6	98.5	82.6	0.84	105.5	101.2	82.5	
8	44	0.92	126.2	104.2	82.5	1.04	128.5	104.6	82.5	
9	44	0.93	119.7	103.4	82.6	0.95	121.3	103.4	82.3	
10	44	0.89	115.1	102.7	82.6	0.97	121.2	103.3	82.3	

バッチ No.	経過時間 / 試験時間	溶液温度 / 表面温度	減圧沸騰伝熱 T.P.No.LV3 (9mmt)	
			外観観察	表面SEM観察
1 予備 腐食	240h / 240h	約105℃ / 約120℃		
2	720h / 480h	約80℃ / 約90℃		
3	1200h / 480h	約80℃ / 約90℃		
4	1680h / 480h	約80℃ / 約90℃		
5	2160h / 480h	約80℃ / 約100℃		

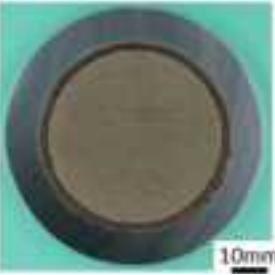
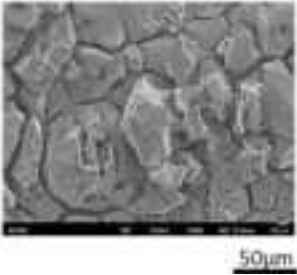

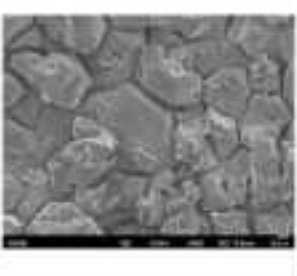

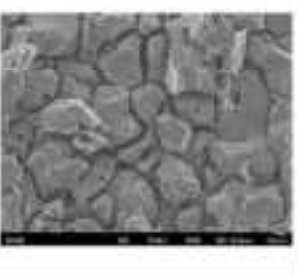

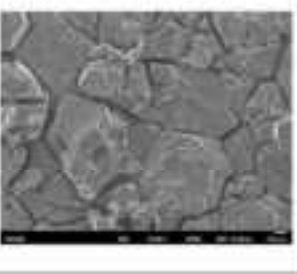

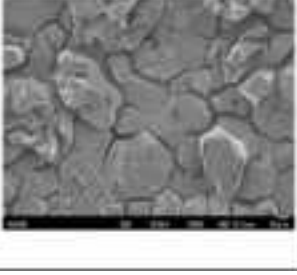
(a) 初期肉厚 9mmt の試験片の結果 (その 1)

写真 3. 2. 4-1 減圧沸騰伝熱面腐食試験片の外観及び表面 SEM 観察結果

バッチ No.	経過時間 / 試験時間	溶液温度 / 表面温度	減圧沸騰伝熱 T.P.No.LV3 (9mmt)	
			外観観察	表面SEM観察
6	2640h / 480h	約80℃ / 約100℃		
7	3120h / 480h	約80℃ / 約100℃		
8	3600h / 480h	約80℃ / 約102℃		
9	4080h / 480h	約80℃ / 約102℃		
10	4560h / 480h	約80℃ / 約102℃		

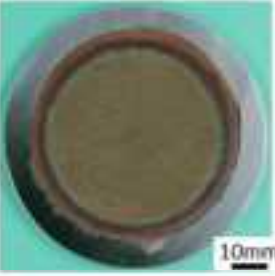
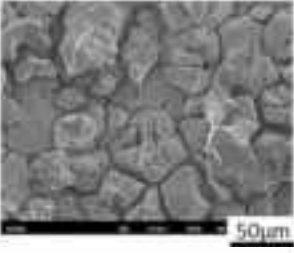

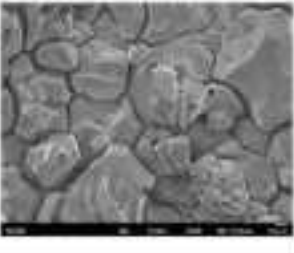

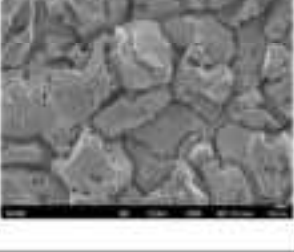

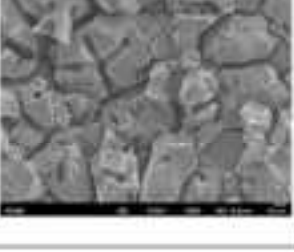

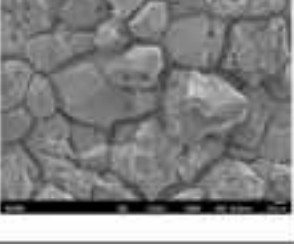
(b) 初期肉厚 9mmt の試験片の結果 (その 2)

写真 3. 2. 4-1 減圧沸騰伝熱面腐食試験片の外観及び表面 SEM 観察結果

バッチ No.	経過時間 / 試験時間	溶液温度 / 表面温度	減圧沸騰伝熱 T.P.No.LV4(5mmt)	
			外観観察	表面SEM観察
1 予備 腐食	240h / 240h	約105℃ / 約120℃		
2	720h / 480h	約80℃ / 約90℃		
3	1200h / 480h	約80℃ / 約90℃		
4	1680h / 480h	約80℃ / 約90℃		
5	2160h / 480h	約80℃ / 約100℃		

(c) 初期肉厚 5mmt の試験片の結果 (その 1)

写真 3. 2. 4-1 減圧沸騰伝熱面腐食試験片の外観及び表面 SEM 観察結果

バッチ No.	経過時間 / 試験時間	溶液温度 / 表面温度	減圧沸騰伝熱 T.P.No.LV4 (5mmt)	
			外観観察	表面SEM観察
6	2640h / 480h	約80℃ / 約100℃		
7	3120h / 480h	約80℃ / 約100℃		
8	3600h / 480h	約80℃ / 約102℃		
9	4080h / 480h	約80℃ / 約102℃		
10	4560h / 480h	約80℃ / 約102℃		

(d) 初期肉厚 5mmt の試験片の結果 (その 2)

写真 3. 2. 4-1 減圧沸騰伝熱面腐食試験片の外観及び表面 SEM 観察結果

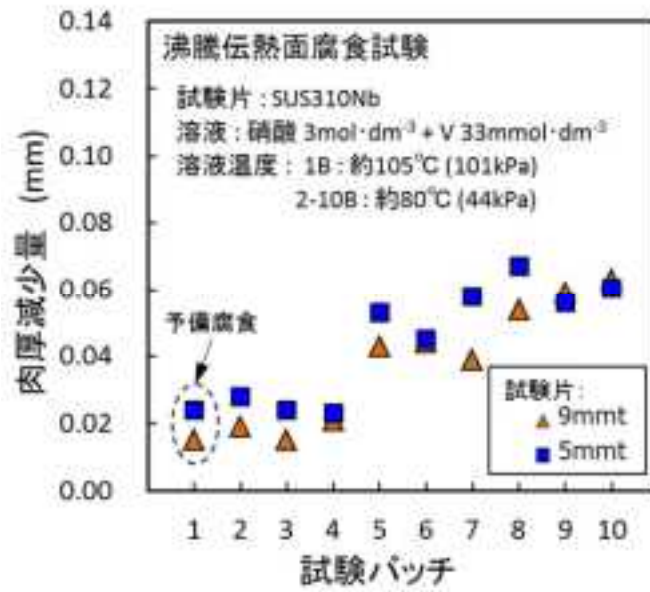


図 3.2.4-1 試験バッチ毎の肉厚減少量

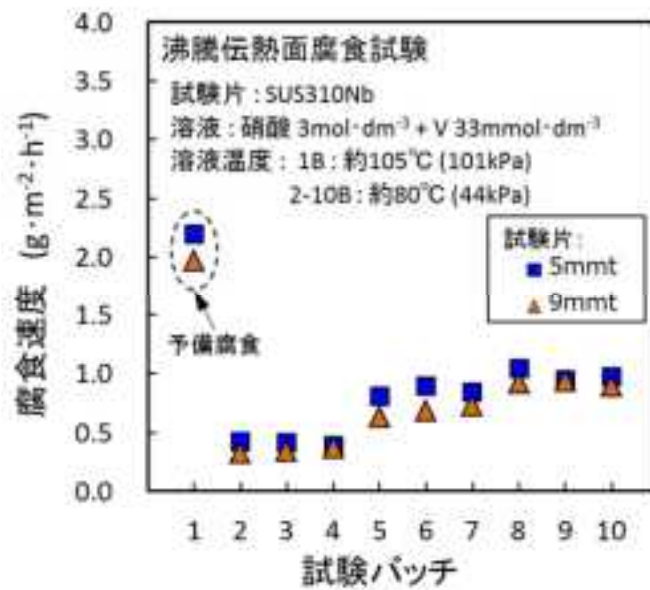


図 3.2.4-2 試験バッチ毎の腐食速度

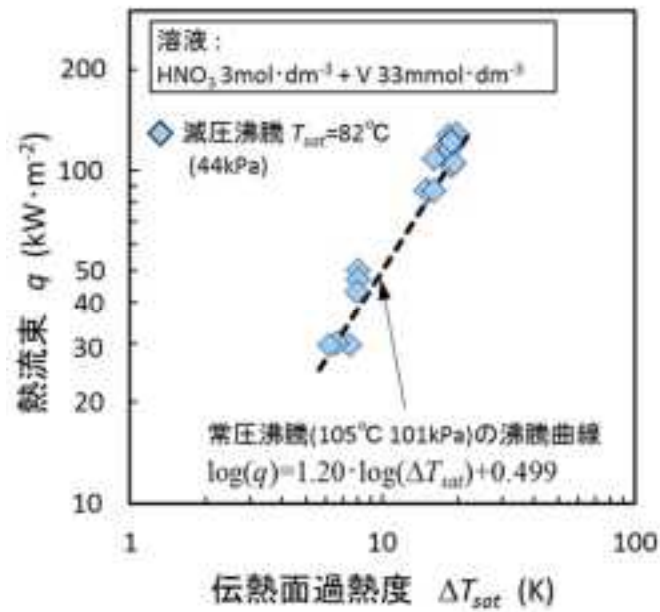


図 3.2. 4-3 減圧沸騰条件と常圧沸騰条件での伝熱面過熱度と熱流束の関係の比較結果

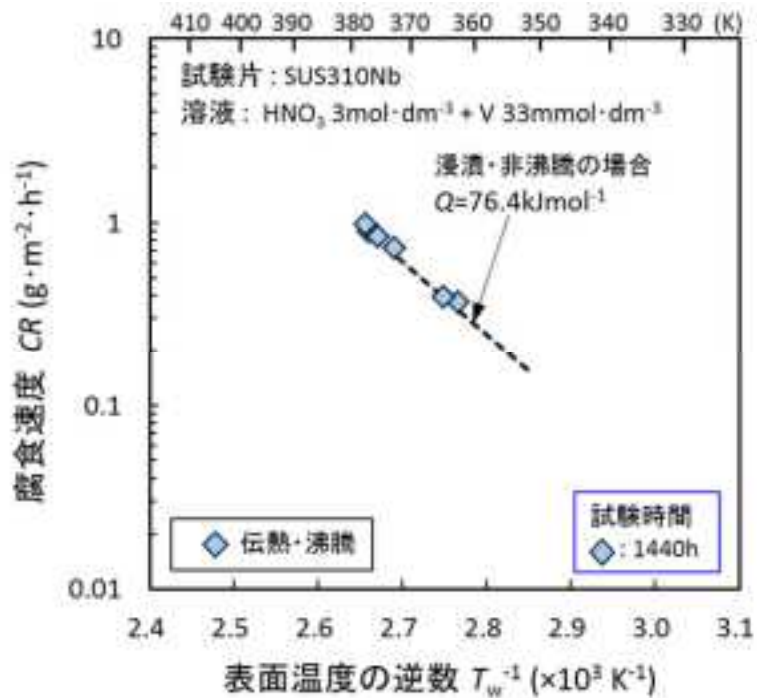


図 3.2. 4-4 100°C以下の減圧沸騰条件での伝熱面腐食速度の温度依存性

3.2.5 減圧下における運転条件の腐食への影響の考察

3.2 節では、3M 硝酸溶液の常圧沸騰温度以下である 100°C以下での腐食速度に及ぼす温度、溶液の減圧沸騰/常圧非沸騰の影響を調べるための試験を行い、その結果について述べた。常圧非沸騰浸漬腐食、減圧沸騰浸漬腐食、減圧沸騰伝熱面腐食のそれぞれの試験結果から温度依存性を調べた結果、溶液の沸騰/非沸騰による腐食速度の若干の差が見られるものの、いずれもほぼ同じ温度依存性を示すことが明らかとなった。今回の試験では腐食加速のための酸化性金属イオンとしてV(V)を用いたが、Vは腐食のカソード反応に寄与してV(V)からV(IV)に還元されても、80°C以上では腐食試験の時間に比べて十分に速い速度でV(IV)からV(V)へ再酸化されることが明らかとなり、腐食加速の能力を維持することが分かった。したがって、このように再酸化速度が速い金属イオンが腐食加速を支配する因子となる場合は、伝熱面/浸漬のいずれの腐食条件でも同じ温度依存性を持つと考えてよいことが分かった。ただし、硝酸溶液の沸騰/非沸騰による溶液中の硝酸や亜硝酸の影響については、確認する必要があると考えられるので、後述する3.3及び3.4において検討することとする。さらに、本試験では、主にVや硝酸イオンのカソード反応が支配する条件での硝酸溶液中の腐食について検討しているが、実際の実機において、これとは異なる機構、例えば2.3で述べたような付着性のデポジット下での腐食が生じる場合には、改めて機構を確認したうえで腐食の支配因子を検討する必要があると考えられる。

3.3 常圧環境下における亜硝酸の分析法構築のための検討

3.3.1 サンプルング法及び亜硝酸化学分析法の検討

硝酸溶液中の亜硝酸濃度分析を行うために、液相中の亜硝酸-NO₂ 平衡及び液相-気相間の NO₂ の溶解平衡を考慮し、常圧の非沸騰/沸騰条件を含む腐食環境での亜硝酸濃度測定のためのサンプルング法を検討した。また、その方法に適した亜硝酸及び NO₂ 濃度定量分析法を検討した。

(1) 亜硝酸分析法の検討

水溶液中の亜硝酸濃度測定方法は、環境水質管理の観点から日本工業規格 K0102 で規定されており、水質環境測定作業として選択イオン電極法も実用的に使用されている。

本研究の対象は高濃度硝酸水溶液に共存する微量の亜硝酸濃度であり、これまでの環境水質下での亜硝酸濃度測定とは大きく異なる化学性状である為、既往の分析法の適用可能性を検討した。

a. ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

日本工業規格 K0102 の 43.1.1 に定められたとおり^(参3.3.1-1)、試料にスルファニルアミド(4-アミノベンゼンスルホンアミド)を加え、これを亜硝酸イオンによってジアゾ化し、N-1-ナフチルエチレンジアミン(二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム)を加えて生じる赤い色のアゾ化合物の吸光度を測定して亜硝酸イオンを定量する。定量範囲は NO₂:0.6µg~6µg で、高感度な測定法である。

腐食環境試料液は高濃度硝酸溶液であり、直接亜硝酸濃度を測定することはできない。そのため、一定量採取した試験液をアルカリ液で混合中和-アルカリ調整し、亜硝酸を亜硝酸イオンとして安定化させる前処理が必要である。この調整液を一定量採取してナフチルエチレンジアミン吸光光度法で亜硝酸量を定量する。腐食環境試験液では亜硝酸と NO₂ が共存していると考えられるので、HNO₂ あるいは NO₂ 量を各々に測定するのではなく、HNO₂ と NO₂ の総量を亜硝酸イオン量として定量することになる。

b. イオンクロマトグラフ法

日本工業規格 K0102 の 43.1.2 に定められた方法であり、弱酸性~中性の試験液を市販のイオンクロマトグラフ装置を使用して定量分析する。定量範囲は亜硝酸イオン 0.5~40ppm である。

この定量法でも硝酸溶液の腐食試験液では直接亜硝酸分析はできないので、中和処理が必要となる。そのため、中和処理後の分析用試験液では硝酸イオンが亜硝酸イオンより過剰に存在することになる。現状のクロマト材質では、亜硝酸イオンと硝酸イオンのピーク分離は両イオンが低濃度で同量程度であれば干渉なく定量できる。しかし、硝酸 9mol/dm³ と亜硝酸

(または NO_2) 0.1mmol/dm^3 が共存するような腐食環境試験液では亜硝酸イオンを定量することはできない。

c. 選択イオン電極法

イオン電極法は日本工業規格 K0102 で定められた方法ではないが、簡便で亜硝酸イオン規制値管理の目安となるデータを取得するため広く実用使用されている。

陰イオン種ごとに選択的に機能するイオン交換膜を使用し、イオン量に比例して電位が変化することを利用する。対象イオンだけでなく、共存する他のイオンや水質の pH、溶解塩濃度等に膜電位が影響されるので常に測定に適した化学環境下で測定する必要がある。環境水質測定では亜硝酸イオン選択イオン電極が市販されている。

本研究の腐食試験液は環境水質測定対象となる試験液と異なり、高濃度硝酸共存である。市販の亜硝酸イオン電極を使用するには少なくとも中性付近の化学性状が必要であり、亜硝酸イオン/硝酸イオンモル比が 1~5 に制限されることから、腐食試験液では亜硝酸イオンを定量することはできない。

d. 吸光度測定

亜硝酸イオン、あるいは硝酸—亜硝酸系で生成する NO_2 は 300~400nm 波長域で吸収ピークを持つので、これを利用して液中溶解の亜硝酸、 NO_2 を定量することができる。酸性水溶液中で存在する NO_2 の定量は 1mmol/dm^3 程度まで可能である^(参 3.3.1-2)。しかし、吸光度吸収はこの領域に吸収がある重金属イオンが共存すれば、大きな影響を受ける。今回の腐食試験模擬液には 300~400nm に吸収がある重金属イオンが 0.1mol/dm^3 高濃度で共存しているので微量の亜硝酸定量には適用することはできない。そのため、重金属イオンを除去する前処理が必要となる。

以上より、高濃度硝酸溶液の腐食環境試験液に適用できる分析法はナフチルエチレンジアミン吸光度法である。

(2) 腐食環境亜硝酸濃度測定への適用検討

この定量測定範囲について、試験液採取=1mL、さらに、中和—アルカリ処理、ジアミン発光化学反応操作により 100 倍程度希釈されることを前提に検討する。分析法の感度データから腐食試験液中の亜硝酸濃度 (あるいは NO_2) は、定量範囲が $0.6\sim 6\mu\text{g}$ で試験液亜硝酸濃度は $10^{-6}\sim 10^{-5}\text{mol/dm}^3$ である。つまり、 $0.001\sim 0.01\text{mmol/dm}^3$ 亜硝酸、又は NO_2 溶解の腐食試験液に適用可能で、これより高濃度条件では、採取量等を調整する。腐食試験液では亜硝酸と NO_2 総和量定量範囲は 0.1mmol/dm^3 以上であると想定されているので、ここで検討した定量法の適用性は有効である。

(3) サンプリング方法の検討

常温下で沸騰している腐食試験液を注射器により採取する。図3.3.1-1に採取装置を示す。採取した液は直ちにアルカリ液に混合して中和—アルカリ前処理し、亜硝酸およびNO₂を安定化させる。採取液を中和—アルカリ前処理せず冷却のみ行くと、硝酸—亜硝酸—NO₂平衡に影響してNO₂ガスが飛散する可能性がある。また、高温高濃度硝酸とアルカリ液を混合すると沸騰の可能性があるため、アルカリ液は予め十分に冷却する必要がある。高温にある採取量を正確に秤量できないが、後にNdの含有濃度より算出できる。

参考文献

(参 3.3.1-1) 日本工業規格 K0102 の 43.1.1 「ナフチルエチレンジアミン吸光光度法」

(参 3.3.1-2) 江口、谷垣他、「酸性水溶液中における亜硝酸の自己分解」、化学工学論文集 第15巻 第6号 p1102-1108 (1989)



図 3.3.1 腐食試験液の注射器による採取装置例

3.3.2 濃度既知の溶液を用いた亜硝酸濃度測定

硝酸溶液と亜硝酸塩を用いて、常圧条件で液相—気相間の亜硝酸—NO₂平衡系を構成し、溶液のサンプリングを行って、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により平衡条件にある亜硝酸+NO₂(aq)の総量が亜硝酸イオン添加初期量と同量で定量できることを調べた。

(1) 試験液調整

まず、9mol/dm³硝酸に0.1、0.02mmol/dm³亜硝酸イオンを添加平衡した試験液を室温で調整した。9.1mol/dm³硝酸水溶液9.90mlに濃度既知の0.01M亜硝酸ナトリウム水溶液を0.1

または 0.02ml 添加した。この溶液の亜硝酸イオン初期濃度は 0.1 または 0.02mmol/dm³ に相当する。

(2) ナフチルエチレンジアミン吸光光度法による亜硝酸イオン定量測定手順

まず、吸光光度法の濃度比例を確認するために検量線を取得した。亜硝酸ナトリウム水溶液で濃度調整した亜硝酸イオン濃度既知の溶液について、日本工業規格 K0102 の 43.1.1 の操作手順に従ってナフチルエチレンジアミン吸光発色処理を行い、吸光度を測定した。0.022mmol/dm³ (1ppm) 以下の濃度域における検量線結果は図 3.3.2-1 に、光路長 50mm のガラスセルを用いて測定した 0.0022mmol/dm³ (0.1ppm) 以下の濃度域での検量線結果図 3.3.2-2 に示す。得られた検量線を用いて、定量測定を行った。

試験液は調整後、試験液は a. 栓開放に近い状態または b. 蓋をした状態にして室温に静置し、平衡直後、30 分、1 時間等の経過で 1ml ずつ採取し、直ちに中和—アルカリ処理を行った。その溶液を 20~50ml にメスアップし、分析用調整液とした。この分析調整液についてナフチルエチレンジアミン吸光発色処理を行い、吸光度を測定し、検量線より亜硝酸イオン濃度を算出した。

(3) 測定結果

a. 開放系

栓をせず、開放系に近い状態で試験液を静止した場合の亜硝酸濃度測定結果を示す

0.01M 亜硝酸ナトリウム水溶液を 0.1ml 添加した試験液についての亜硝酸濃度測定結果を表 3.3.2-1 に示す。1 分後の濃度は初期添加 0.1mmol/dm³ に対して各々 88%、83% 相当濃度になっている。一方、1, 2, 5 時間経過で測定される亜硝酸濃度は減少している。NO₂ 飛散の影響が大きいと考えられる。

b. 閉鎖系

共栓をしっかり締めて閉鎖系にして亜硝酸濃度を測定した場合の結果を示す。表 3.3.2-3 に測定結果を、開放閉鎖の比較結果を図 3.3.2-3 に示す。閉鎖系であれば、長時間後でも若干減少するが、1 分後に近い濃度測定が可能であり、開放系の減少は分析操作の問題ではなく、NO₂ 飛散であると考えられる。

従って、今回のサンプリング、中和アルカリ処理による酸性水溶液中の亜硝酸クエンチング固定法、さらに、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法は微量亜硝酸濃度定量に有効な定量法であると考えられる。

表 3.3.2-1 0.1ml 添加した試験液の亜硝酸濃度測定（開放系）

測定結果

放置時間	単位/ppm			
	0:01:00	1:00:00	2:00:00	5:00:00
n=1	0.192	0.166	0.152	0.048
n=2	0.198	0.128	0.095	0.160
n=3	0.205	0.138	0.100	0.047

原液換算濃度

放置時間	単位/mM			
	0:01:00	1:00:00	2:00:00	5:00:00
n=1	0.083	0.072	0.066	0.021
n=2	0.086	0.056	0.041	0.070
n=3	0.089	0.060	0.043	0.021

表 3.3.2-2 0.1ml 添加した試験液の亜硝酸濃度測定（閉鎖系）

測定結果

放置時間	単位/ppm		
	0:01:00	2:00:00	5:00:00
n=1	0.192	0.157	0.158
n=2	0.189	0.159	0.158

原液換算濃度

放置時間	単位/mM		
	0:01:00	2:00:00	5:00:00
n=1	0.084	0.068	0.069
n=2	0.082	0.069	0.069

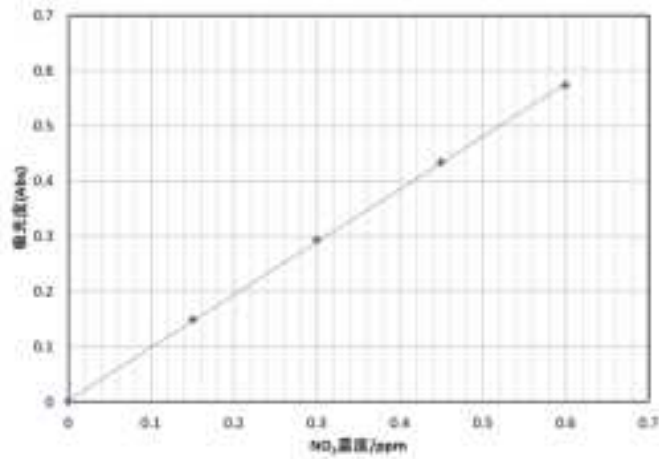


図 3.3.2-1 亜硝酸濃度 0.022mmol/dm³ (1ppm) 以下の吸光度検量線

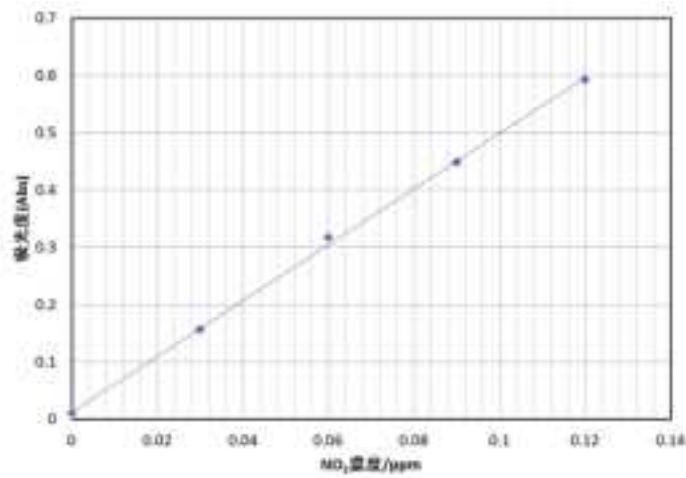
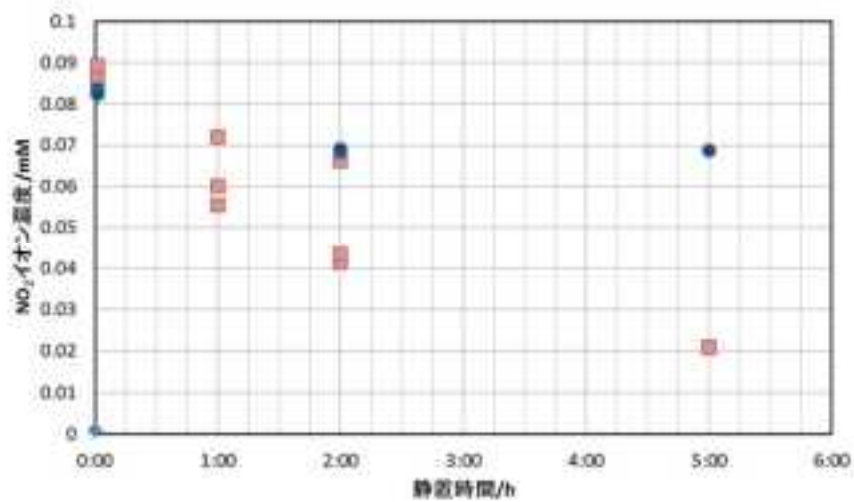


図 3.3.2-2 NO₂ 濃度 0.0022mmol/dm³ (0.1ppm) 以下の吸光度検量線



◆:実験ブランク ■:フタ開放 ●:フタ密閉

初期亜硝酸:0.1mmol/dm³

図 3.3.2-3 0.1mmol/dm³ 亜硝酸濃度測定—開放系と閉鎖系の比較—

3.3.3 常圧条件下腐食試験環境への適用検討

硝酸溶液中の金属イオンの価数変化と亜硝酸濃度の関係を調べるため、上記で検討したナフチルエチレンジアミン吸光度法の分析法を適用して亜硝酸と NO_2 の総和濃度を測定するとともに、バナジウム金属イオンの価数変化を測定する。

亜硝酸濃度定量は上記で検討した中和アルカリ処理とナフチルエチレンジアミン吸光度法を使用する。この場合、V(IV)及びその酸化で生成するV(V)による吸光度測定への影響について、以下の点を検討する必要がある。

①V(IV)はナフチルエチレンジアミン吸光度測定の 540nm 付近に重なるピークが存在するためバックグラウンドとして影響する。

②V(IV)は可視部に吸収ピークが存在しないが、ナフチルエチレンジアミン吸光呈色に塩酸が使用され、これと反応して塩素ガス Cl_2 を発生する可能性がある。分析法では Cl_2 は吸光度を高める正の誤差になるとされている。さらに、亜硝酸を再酸化する可能性もある。

また、V(IV)含有のサンプリング液を中和アルカリ処理し、ナフチルエチレンジアミン吸光度法操作を行った結果、吸光度測定用液が灰色を呈して測定できないことが分かった。従って、中和アルカリ処理後、バナジウムを除去する必要があることになる。原田らは「水酸化ランタン共沈分離-誘導結合プラズマ発光分析法によるアルミニウム中の微量チタン、バナジウム及びジルコニウムの定量」の文献^(参3.3.3-1)においてLa、Nd、Smの希土類元素がバナジウムを効果的に共沈できることを報告している。そこで、腐食試験液に含有されるNdによりV(IV)、V(V)の共沈除去を行う。

(1) 試験方法

0.1MNd硝酸塩溶解の3M硝酸水溶液を70°Cに加熱して、これにV(IV)硫酸塩を溶解した後、一定時間でサンプリングして、V(IV)と亜硝酸の経過時間変化を調べる。試験条件としては以下の5ケースを実施する。

①ケース1:V(IV)初期濃度は約1700ppm=33.3mmol/dm³になるように70°C模擬液に試験開始直前に添加する。反応容器上部には冷却器を設け、10°Cで還流処理する。なお、冷却管上部は開放状態である。

②ケース2:70°C試験液に100ml/min.流速で窒素ガスをバブリングする。反応容器内の模擬液量は250mlで、その上部空間は約300mlであるのでバブリング置換時間は約3min.である。

③ケース3:V(IV)初期添加と同時に5mmol/dm³亜硝酸ナトリウム水溶液、1mlを投入し、初期亜硝酸濃度20mmol/dm³相当に高めた条件で開始する。バブリングは行わない。

④ケース4:ケース3同様で初期添加亜硝酸濃度を10mmol/dm³に設定する。

⑤ケース5:上記ケース1条件である70°Cで減圧し、試験液を沸騰状態にする。冷却器で還流状態は維持される。試料のサンプリングは減圧を一旦開放して、速やかに行う。

サンプリング液は冷やしたメスフラスコに注入して、中和アルカリ処理する。この時、Nd 水酸化物沈殿が発生するがろ過せず、メスアップして分析用調整液とする。

毎回のサンプリングで試験母液の液量が減少する影響を少なくするため、一回のサンプリング液量は約 2ml で、総採取液量約 20ml になり、母液 250ml の 10%以内に相当する。分光測定に約 1.5ml 使用するので、亜硝酸定量用には 0.5ml 程度となる。

(2) 試験結果

①ケース 1

表 3.3.3-1、図 3.3.3-1(a)に亜硝酸、V(IV)、V(V)濃度の経過変化結果を示す。開始 10 分後から V(IV)濃度が減少し、それとともに V(V)および亜硝酸濃度が増加する。V(IV)が硝酸により酸化される反応が進行する。



約 1 時間過ぎると V(IV)、V(V)の濃度変化は小さくなる。液中の亜硝酸も 1 時間を最大に減少する。

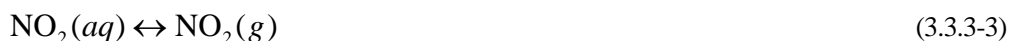
②ケース 2

70°C試験液 250ml に窒素ガスバブリングして実験している。なお、窒素ガスは予備加熱せず、ボンベから直接供給している。結果を表 3.3.3-2、図 3.3.3-1(b)に示す。

経過時間 20 分まで V(V)濃度が負の値になっている。これは、仕込 V 総濃度から測定 V(IV)濃度を差し引いて算出しているためであり、その誤差は 3%以下で実験誤差内である。

V(IV)濃度減少の経過時間変化はケース 1 と類似しているが、10 分後の変化は遅くなっており、15mM 到達時間がケース 1 の 1 時間に対して 1 時間 40 分になっている。一方、亜硝酸濃度は 1 時間で最大になるが、その濃度はケース 1 の約 1/2 となっている。

これらの挙動はバブリングにより以下の反応で生成する液中 $\text{NO}_2(\text{aq})$ が放散することが影響し、液中共存亜硝酸減少が V(IV)の硝酸酸化反応を抑制していると推定される。

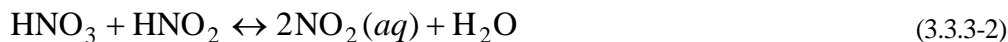


③ケース 3

反応初期から亜硝酸が共存する状態で V(IV) – V(V)酸化還元反応を実験し、その結果は表 3.3.3-3、図 3.3.3-1(c)に示す。初期亜硝酸添加濃度は 20mM である。

ケース 1、ケース 2 で観測される開始から 10 分間の V(IV)酸化が起こらない誘導期間が完全に消滅し、速やかに V(IV)酸化反応が進行している。さらに、5 分間の反応で亜硝酸濃度も約 2mM 増加している。これらのことから亜硝酸の存在は V(IV)酸化反応速度を触媒化していることが示唆される。硝酸 – 亜硝酸反応で速やかに生成する $\text{NO}_2(\text{aq})$ が酸化作用している

と推測される。



これらの化学量論式としては2モルV(IV)から1モル硝酸が消費され、1モル亜硝酸と2モルV(V)が生成することになる。

なお、今回の試験では20分サンプリング試料でV(IV)増加で亜硝酸増加になっており、変曲点のような結果であるが、30分までの亜硝酸濃度が高いのでこの間のサンプリング操作ではNO₂飛散大小影響が定量誤差要因になっていると考えている。

④ケース4

初期亜硝酸添加濃度が10mMで試験した結果は表3.3.3-4、図3.3.3-1(d)に示す。初期V(IV)酸化が亜硝酸により加速され、10分の亜硝酸濃度が増加しているためV(IV)が硝酸により酸化されて亜硝酸が生成することが分かる。初期添加亜硝酸量がケース3の1/2のためV(IV)の減少は遅くなっている。経過時間後半では他の条件と同じようにV(IV)酸化反応がゆっくり進行している。

⑤ケース5

70℃、約180mmHg(241hPa)で減圧沸騰状態にして、V(IV)酸化反応を試験した。その結果は表3.3.3-5、図3.3.3-1(e)に示す。減圧のため、若干加熱制御が不足し、液温は65~70℃になっている。サンプリングは減圧を開放し行うのでサンプリング頻度は常圧条件より少ない。

V(IV)酸化反応は極めて遅くなっている。2時間後でV(IV)濃度は29.4mM/32.6mM=0.9であり、10%減少にすぎない。液中亜硝酸濃度も今回のサンプリング液量から算出される検出限界値0.06mM以下である。

つまり、亜硝酸共存量が少ないためV(IV)酸化反応が触媒化されていない。この酸化反応速度が硝酸による反応速度であり、亜硝酸添加実験結果を考慮すれば、V(IV)硝酸酸化反応は2つの反応速度項に支配されることが示唆される。

参考文献

(参3.3.3-1) 原田, 倉田, 「水酸化ランタン共沈分離-誘導結合プラズマ発光分析法によるアルミニウム中の微量チタン, バナジウム及びジルコニウムの定量」、BUNSEKI KAGAKU Vol. 34 175-179 (1985)

表 3.3.3-1 3M 硝酸、70°Cの V(IV) -V(V) 酸化還元反応定量データ結果 - ケース 1 -

単位/mM													
時間(h:m:s)	0:00:00	0:10:15	0:20:32	0:30:48	0:41:03	0:51:29	1:01:44	1:12:03	1:22:18	1:32:43	1:43:00	1:53:22	2:03:40
亜硝酸	0.06	0.33	1.09	2.65	4.54	5.04	5.20	4.62	4.05	3.62	3.27	2.91	2.74
V(IV)	32.27	31.96	29.66	25.57	20.59	17.03	14.68	13.89	13.04	12.64	12.18	11.87	11.13
V(V)	1.10	1.41	3.72	7.81	12.78	16.34	18.69	19.49	20.33	20.73	21.20	21.50	22.25

表 3.3.3-2 3M 硝酸、70°Cの V(IV) -V(V) 酸化還元反応定量データ結果 - ケース 2 -

単位/mM													
時間(h:m:s)	0:00:00	0:10:25	0:20:45	0:31:00	0:41:17	0:51:35	1:01:52	1:12:05	1:22:18	1:32:35	1:42:50	1:53:07	2:03:42
亜硝酸	0.01	0.14	0.45	1.02	1.91	2.82	3.17	3.11	2.71	2.38	2.15	1.70	1.39
V(IV)	34.69	34.96	33.65	31.85	28.42	24.75	20.59	18.67	17.42	16.05	15.07	14.72	14.37
V(V)	-1.08	-1.41	-0.16	1.58	4.96	8.56	12.66	14.52	15.72	17.03	17.95	18.24	18.54

表 3.3.3-3 3M 硝酸、70°Cの V(IV) -V(V) 酸化還元反応定量データ結果 - ケース 3 -

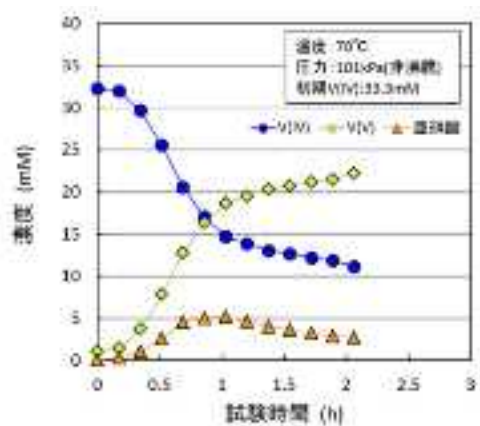
単位/mM															
時間(h:m:s)	0:00:00	0:05:17	0:10:31	0:15:46	0:21:00	0:31:19	0:41:35	0:51:48	1:02:12	1:12:27	1:22:32	1:32:45	1:42:57	1:53:32	2:06:16
亜硝酸	17.67	19.96	16.78	14.65	15.17	10.34	8.69	7.20	6.16	5.35	4.66	4.06	3.61	3.27	2.99
V(IV)	30.87	22.02	19.96	19.72	20.21	18.43	17.49	16.79	15.85	15.43	14.89	14.69	14.16	13.67	12.96
V(V)	2.35	11.19	13.25	13.50	13.00	14.78	15.73	16.42	17.37	17.79	18.32	18.53	19.06	19.55	20.25

表 3.3.3-4 3M 硝酸、70°Cの V(IV) -V(V) 酸化還元反応定量データ結果 - ケース 4 -

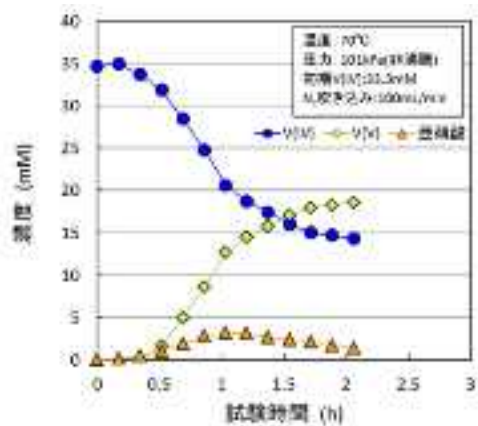
単位/mM													
時間(h:m:s)	0:00:00	0:10:18	0:20:38	0:30:59	0:41:13	0:51:29	1:01:41	1:11:56	1:22:12	1:32:31	1:42:50	1:53:08	2:03:30
亜硝酸	8.62	10.76	9.07	7.45	6.10	5.24	4.39	3.68	3.38	3.07	2.82	2.54	2.31
V(IV)	33.51	22.63	19.42	18.14	17.30	16.30	15.79	15.26	14.71	14.41	13.90	14.05	13.31
V(V)	-0.61	10.28	13.51	14.81	15.66	16.69	17.21	17.75	18.32	18.64	19.17	19.04	19.79

表 3.3.3-5 3M 硝酸、70°Cの V(IV) -V(V) 酸化還元反応定量データ結果 - ケース 5 -

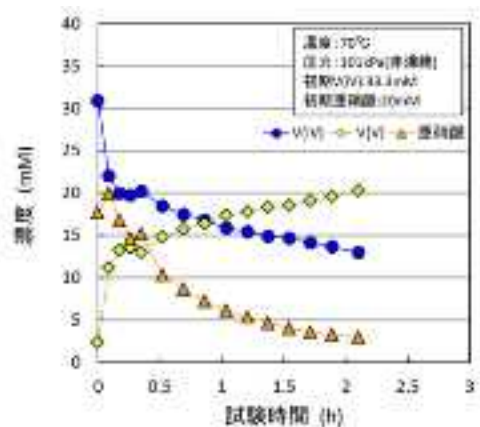
単位/mM									
時間(h:m:s)	0:00:00	0:15:41	0:31:21	0:47:26	1:03:29	1:19:37	1:35:21	1:51:04	2:07:14
亜硝酸	0.01				0.03				0.06
V(IV)	32.62	32.21	32.00	31.65	30.84	30.85	30.98	30.30	29.40
V(V)	1.11	1.45	1.59	1.87	2.60	2.52	2.32	2.93	3.76



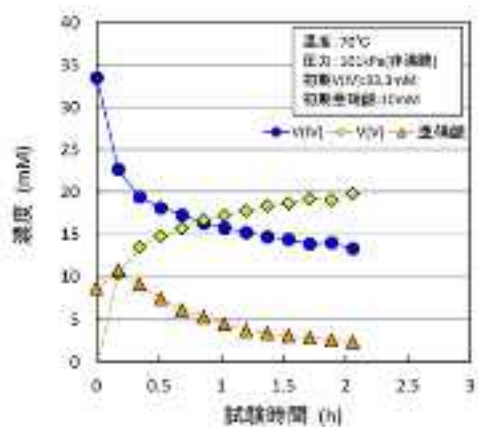
(a) ケース 1



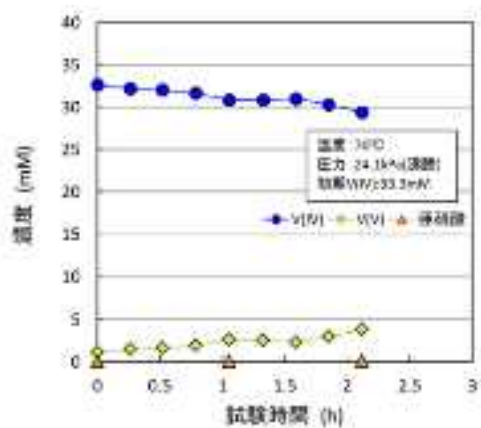
(b) ケース 2



(c) ケース 3



(d) ケース 4



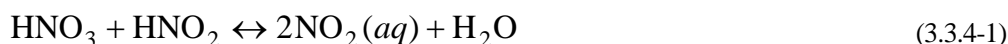
(e) ケース 5

図 3. 3. 3-1 亜硝酸、V(IV)、V(V)濃度の経過変化結果

3.3.4 腐食試験環境での亜硝酸定量に関する考察

(a) サンプルング液のアルカリ中和処理の有効性

本研究では、硝酸濃度が高く、温度が常圧では105～110℃沸騰、減圧では最低7kPaの減圧沸騰条件であるなど、既往の大気環境で水中の亜硝酸イオンを定量する方法を直接適用することは難しい条件である。定量法と同様に重要な項目がサンプルングである。硝酸—亜硝酸水溶液系では以下の平衡反応が瞬時に達成される。



さらに、この水溶液が気相と接触していれば、NO₂ガスが水蒸気や硝酸蒸気とともに気相側に存在する。



従って、液相をサンプルングして液中亜硝酸濃度、HNO₂とNO₂(aq)の和を瞬時に安定化しないとNO₂(g)が分析調整中に飛散し、亜硝酸定量正確性に大きな影響を与える。

この研究では、サンプルング液を瞬時にアルカリ溶液で中和アルカリ処理して液中亜硝酸を亜硝酸イオンとして安定化する操作を行うことでサンプルングの問題を回避することができた。なお、高温、高濃度硝酸がサンプルング液の基本性状であるのでアルカリ中和処理には高濃度アルカリ水溶液（例えば、5M NaOH）を使用するので、発生する中和熱による蒸発沸騰問題があり、アルカリ液は予め氷冷することが必要である。また、減圧条件からのサンプルングも、一旦常圧に戻して直ちにサンプルングする方法を用いることで、良好な測定を行うことができた。

(b) 共存重金属除去の課題

硝酸—亜硝酸水溶液であれば、紫外外部波長の吸収スペクトルを利用すれば亜硝酸定量が可能である^(参3.3.4-1)。一方、今回研究対象の腐食試験液は再処理工場の高レベル濃縮廃液性状を基本とするのでいわゆる核分裂生成物の多様なFP元素が共存する。重金属FP元素は遷移元素群、白金族元素群、ランタニド元素群に属する元素であり、紫外外部波長域に吸収スペクトルが存在する。さらに、その存在量も多い場合、0.1Mオーダーにもなっている。従って、吸光度法での測定は適用できない。

ここではバナジウム元素共存硝酸水溶液について検討してアルカリ中和処理においてNdイオン添加により効果的にバナジウムが除去でき、微量亜硝酸濃度定量が可能であることを報告した。腐食試験に酸化性金属イオンとしてCe、Cr、Ruなどを用いる場合、今回のVのNdによる共沈除去法が有効かどうかは検証する必要がある。特にアルカリ中和処理後のアルカリ性水溶液で溶解して有色する元素、例えば、Cr、Ruについては詳細な検討が必要である。また、高レベル濃縮模擬液中の亜硝酸定量であれば、さらに一層の検討が必要となる。

さらに、ここで適用性が確認された亜硝酸イオン定量分析法であるナフチルエチレンジアミン吸光光度法では呈色反応が基本であり、重金属の種類や量によりこの呈色が影響される可能

性がある。また、呈色反応が酸性で実施するのでCrがクロム酸で存在すれば亜硝酸自体が瞬時に酸化される問題もある。従って、亜硝酸定量には、今後の試験溶液組成を考慮して、今回実施した亜硝酸定量法の適用性を確認していく必要がある。

参考文献

(参 3.3.4-1) 江口、谷垣他、「酸性水溶液中における亜硝酸の自己分解」、化学工学論文集 第15巻 第6号 p1102-1108 (1989)

3.3.5 硝酸-亜硝酸溶液中のVの酸化還元に関する考察

(a) V(IV)の酸化反応

亜硝酸添加なしの条件(ケース1)やN₂吹き込みの条件(ケース2)では、開始から10分間はV(IV)酸化反応が進行しない誘導期間が存在し、その後、V(IV)が硝酸によって酸化されるとともに亜硝酸が生成している。一方、反応開始時に亜硝酸を添加した条件(ケース3、4)の場合では、誘導期間が明らかに消滅し、速やかにV(IV)が硝酸で酸化された。すなわち、亜硝酸がV(IV)の酸化反応の触媒になっていると考えられる。一方、同じ70℃における減圧沸騰条件(ケース5)では、V(IV)からV(V)への酸化反応は極めて遅くなった。この条件では、液中亜硝酸濃度が検出限界値0.1mM以下にあり、亜硝酸によるV(V)の還元反応は進行しない条件である。しかしながら、V(V)は少しずつ増加したことから、V(IV)の酸化反応だけが測定されていると考えられる。

ここでは、それぞれの実験条件でV(IV)が減少して、亜硝酸生成が生じている反応時間での反応速度を算出する。酸化剤が過剰であるのでV(IV)酸化反応速度は以下になる。

$$\ln(A/A_0) = -k \cdot t \quad (3.3.5-1)$$

k : V(IV)酸化反応速度定数 (h⁻¹)

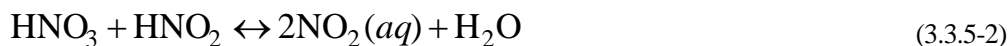
A_0 : スタートV(IV)濃度

A : 時間 t のV(IV)濃度

t : 時間 (h)

図3.3.5-1には、上記の5つの条件(ケース1~5)について、式3.3.5-1の関係に基づいて整理した結果を示す。V(IV)の濃度変化の時間変化は、亜硝酸添加なし(ケース1)とN₂吹き込み(ケース2)の場合にはS字曲線を描いており、V(IV)の減少が始まるまでの誘導期間が見られる。その後、亜硝酸濃度の増加とともにV(IV)が急速に減少する期間(以下「初期」と呼ぶ)があり、次に亜硝酸濃度が減少に転じ、V(IV)が緩やかに減少する期間(以下「後期」と呼ぶ)となる。そこで、 k 値を求めるため、初期と後期に分けて解析した結果を図3.5.5-2に示す。また初期と後期のV(IV)酸化反応速度定数の k 値を表3.5.5-1に示す。さらに、“初期”

の k 値の亜硝酸濃度依存性を検討するため、亜硝酸濃度として“初期”の最大値を用いて、相関性を検討した。その結果を表 3.5.5-2 及び図 3.5.5-3 に示す。図 3.5.5-3 によると、亜硝酸濃度と k 値の間には正の相関傾向があることがわかる。ここで、硝酸・亜硝酸の平衡反応と亜硝酸による V(IV) の酸化反応は、以下の式で示される。



亜硝酸を添加した条件では、式(3.3.5-2)の硝酸—亜硝酸反応で速やかに生成する $\text{NO}_2(\text{aq})$ が V(IV) の酸化に寄与していると考えられる。減圧沸騰条件では、亜硝酸濃度がほぼゼロであり、V(IV) が V(V) に酸化される速度は遅くなるが、生成した亜硝酸が速やかに液中から NO_2 として飛散するので、V(V) が亜硝酸によって還元されることはなく、蓄積されていくと考えられる。したがって、V(V) が共存する腐食環境になっていると考えられる。一方、常圧非沸騰条件では、V(IV)、V(V) および亜硝酸が共存する腐食環境なると推定される。

(b) V(IV) の酸化反応と亜硝酸濃度減少

亜硝酸濃度比の時間変化を図 3.3.5-4 に示す。亜硝酸は V(IV) の酸化反応に伴って生成し、反応の進行とともに増加するが、図 3.3.5-4 及び 3.5.5-1 に示すように、一定時間を過ぎると穏やかな V(IV) 減少とともに減少した。これは、亜硝酸が別の反応で消費され、式(3.3.5-4)の平衡が維持できなくなり、右に動くことで V(IV) が減少したと考えられる。



亜硝酸減少反応については後述 3.3.6 で検討するので、ここでは、各実験反応時間の後半で起こる V(IV) と亜硝酸減少の反応速度を求め、その関係を検討する。

経過時間 30 分後に亜硝酸濃度が減少する“後期”におけるデータから、図 3.5.5-5 に示すように亜硝酸減少速度を解析した。図 3.5.5-2 (b) と比較すると、いずれも減少速度はそれぞれ濃度に対する一次反応になっていることがわかる。反応速度係数を比較した結果は表 3.5.5-3 に示す。

実験条件によらず、V(IV)、亜硝酸減少速度係数は各々一定であり、亜硝酸減少の方が 3 倍大きい速度係数になっている。これは、亜硝酸減少の反応が V(IV) — V(V) 平衡反応のずれ以上に亜硝酸が消費する反応が並行的に進行していることが示唆される。この亜硝酸減少が今回の試験装置システムに関係するのか、あるいは気相蒸気を冷却還流状態にしているが、冷却管上部は開放であり、還流液に連続して空気が溶存する状態になっている本質的な問題か、第 3 章で検討しており、腐食環境全体の状況把握が重要なことを議論している。

今回の実験系では後述するように液中亜硝酸が安定に共存しない可能性があり、その状況は今回の亜硝酸定量の結果判明したことである。取得した実験データでは亜硝酸平衡濃度が決定できないので式(3.3.5-4)の平衡反応定数を算出することはできない。

今後、3.3.6の亜硝酸挙動の検討結果も加味すれば、閉鎖系で亜硝酸濃度が平衡になる状態を達成してデータ取得する必要がある。その場合、V(IV)の亜硝酸混合、V(V)の過剰亜硝酸混合であれば、速やかに平衡に到達する可能性があるので、実験的に工夫する余地がある。

表 3.3.5-1 V(IV)酸化反応速度定数の解析結果

実験 No.	条件	初期 V(IV)酸化 反応速度定数 (h ⁻¹)	後期 V(IV)酸化 反応速度定数 (h ⁻¹)
ケース 1	70°C、非沸騰、亜硝酸添加なし	1.0553	0.2517
ケース 2	70°C、非沸騰、N ₂ 吹き込み	0.8120	0.3118
ケース 3	70°C、非沸騰、亜硝酸添加 20mM	2.4899	0.2301
ケース 4	70°C、非沸騰、亜硝酸添加 10mM	1.5860	0.1893
ケース 5	70°C、沸騰(減圧 24kPa)	0.0433	—

表 3.3.5-2 亜硝酸濃度と V(IV)酸化反応速度定数との関係

実験 No.	条件	初期 V(IV)酸化 反応速度定数 (h ⁻¹)	亜硝酸濃度 (mM)	亜硝酸濃度 採用値
ケース 1	亜硝酸添加なし	1.0553	5.20	最大値(約 1h 後)
ケース 2	N ₂ 吹き込み	0.8120	3.17	最大値(約 1h 後)
ケース 3	亜硝酸添加 20mM	2.4899	19.96	最大値(約 5min 後)
ケース 4	亜硝酸添加 10mM	1.5860	10.76	最大値(約 10min 後)
ケース 5	減圧沸騰(24kPa)	0.0433	0.03	測定値(約 1h 後)

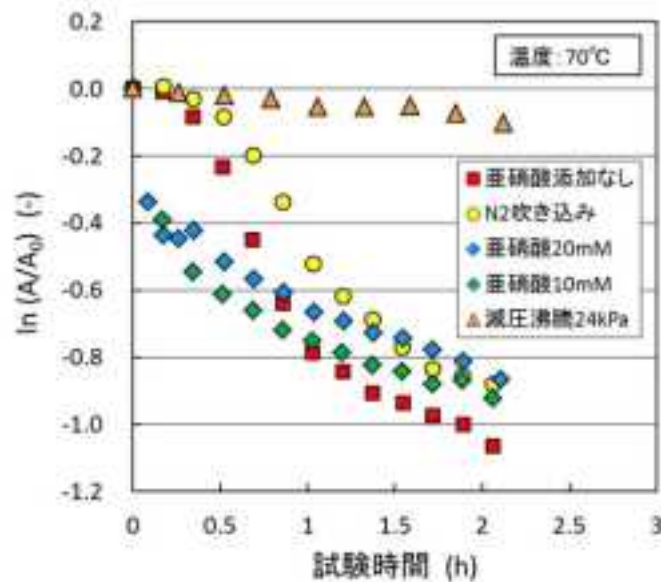
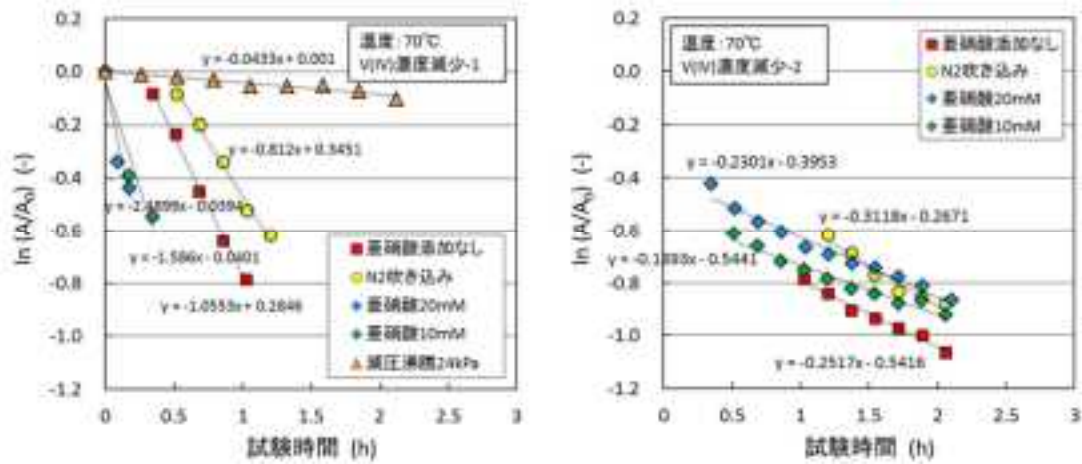


図 3.3.5-1 V(IV)酸化による濃度比の時間変化



(a) 初期の解析 (b) 後期の解析

図 3.3.5-2 V(IV)酸化反応速度の解析結果

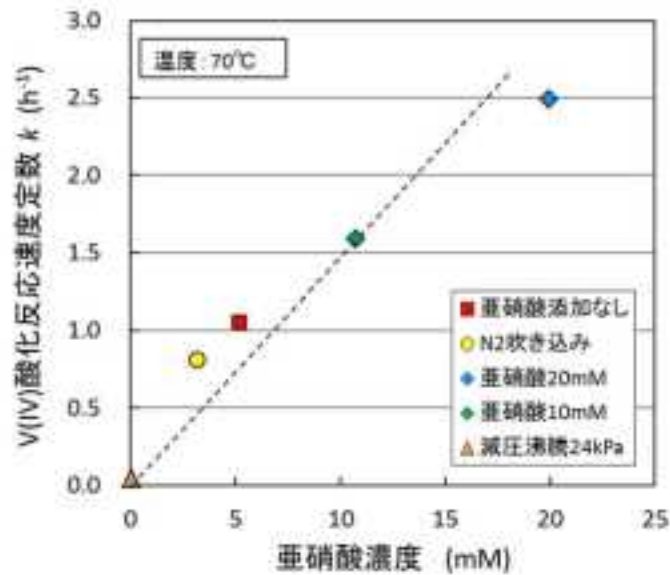


図 3.3.5-3 反応速度定数の亜硝酸濃度依存性

表 3.3.5-3 後期の V(IV) 酸化反応速度定数と亜硝酸減少速度定数の比較

実験 No.	条件	後期 V(IV) 酸化 反応速度定数 (h ⁻¹)	亜硝酸減少 速度定数 (h ⁻¹)
ケース 1	70°C、非沸騰、亜硝酸添加なし	0.2517	0.6351
ケース 2	70°C、非沸騰、N ₂ 吹き込み	0.3118	0.9197
ケース 3	70°C、非沸騰、亜硝酸添加 20mM	0.2301	0.8804
ケース 4	70°C、非沸騰、亜硝酸添加 10mM	0.1893	0.7403

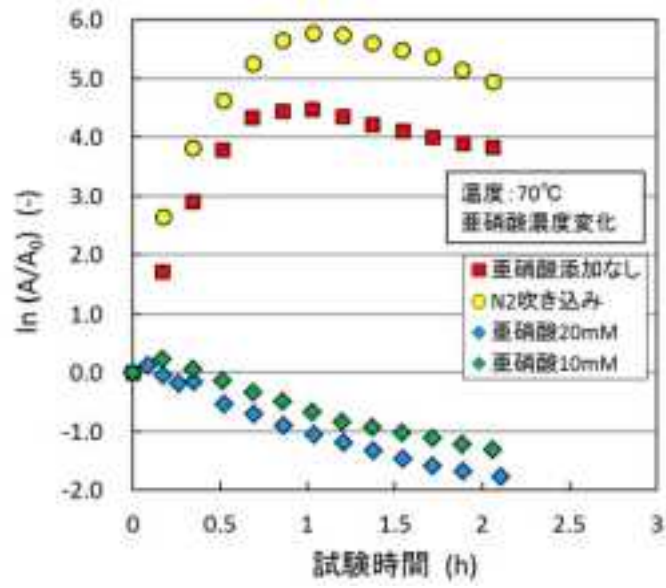


図 3. 3. 5-4 亜硝酸濃度比の時間変化

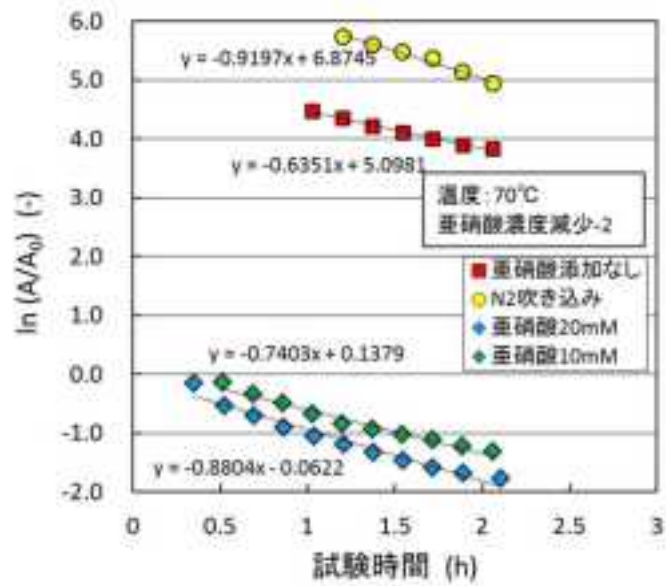
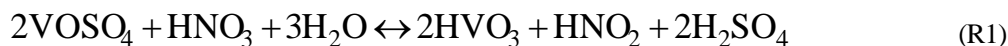


図 3. 3. 5-5 亜硝酸濃度変化速度の解析結果

3.3.6 亜硝酸の挙動に関する考察

液中にV(IV)が共存すると、硝酸によって酸化されて自身はV価になると共に亜硝酸を生成する。逆に、V(V)が亜硝酸で還元されてV(IV)に戻る反応も進む。実験ではV(IV)として酸化硫酸バナジウムを使用しているため、この酸化還元反応は



と書ける。これを模式的に



と表すこととする。

また、亜硝酸塩を酸溶液に混合すると



の反応がほとんど瞬間的に、かつほぼ完全に進行すると言われている。

反応(R2)は可逆反応であるので、どこかで平衡に達するはずである。しかしながら、前節までに示した実験結果では液中亜硝酸濃度は一定にならず、時間とともにゆっくり減少した。そこで、同じ試験装置に亜硝酸のみを添加して、液中亜硝酸濃度の変化を調べた。

[実験条件] 3M 硝酸×250mL、70°C

スターラーにより常時攪拌、上部に冷却器を設置して凝縮液を還流

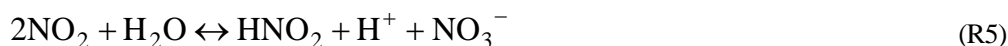
亜硝酸Naを10mMになるように添加し、実験開始

結果を図3.3.6-1に示す。この結果を検討し、V(IV)–V(V)酸化還元平衡反応系、高レベル濃縮廃液腐食試験系、放射線場にある実濃縮廃液系での亜硝酸挙動について考察する。

(a) 窒素酸化物の挙動に関する調査

① 液中の亜硝酸挙動

液中で生成した亜硝酸は、液中に溶存酸素があるときは酸化反応が、酸素がないときは自己分解反応が、また、気相と接しているときは気相への放散が起こる。江口ら^(参3.3.6-1)は、気相と遮断された液中の亜硝酸酸化反応および自己分解反応をつぎの3反応で説明している。



反応(R4)は亜硝酸の自己分解反応、反応(R6)は液中におけるNO酸化反応である。これら

を組み合わせると



で示される亜硝酸の液相酸化反応式を得ることができる。

反応(R4)は平衡反応であり、

$$K_1 = [\text{NO}][\text{NO}_2]/[\text{HNO}_2]^2 \quad (3.3.6-1)$$

$$K_1 = 103.3 \exp(-5440/T) \quad (3.3.6-2)$$

が成り立つ。ここに、[J]は成分Jの液中モル濃度[M]を表す。平衡定数(3.3.6-2)はKomiyama and Inoue (参3.3.6-2)の15°Cおよび25°Cのデータにvan't Hoff式を適用して求めた。

反応(R4)は瞬時に平衡に達するので、液中に亜硝酸がA mol 供給されたとすると、この一部が直ちに分解してNO、NO₂が生成する。亜硝酸の分解率をxとすると式(3.3.6-1)より

$$K_1 = (x/2)^2 / (1-x)^2$$

となり、 $x \ll 1$ であるので $x = 2\sqrt{K_1}$ を得る。すなわち、亜硝酸の正味供給量は $A(1 - 2\sqrt{K_1})$ 、NO、NO₂の正味供給量は $A\sqrt{K_1}$ となることに注意が必要である。

反応(R5)の速度は

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k_\alpha \left\{ \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2} - \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-][\text{HNO}_2]}{k_\beta} \right\} \quad (3.3.6-3)$$

$$k_\alpha = 8.46 \times 10^{14} \exp(-16400/T) \quad [\text{mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.3.6-4)$$

$$k_\beta = 2.97 \times 10^{11} \exp(-8350/T) \quad [\text{mM}] \quad (3.3.6-5)$$

で与えられる (参3.3.6-1)。式(3.3.6-3)右辺第1項に亜硝酸濃度の4乗があるのは、液中では $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ の瞬時平衡が成立していることを考慮しているためである。

反応(R6)の液相酸化速度は

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_\gamma [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (3.3.6-6)$$

$$k_\gamma = 180 \exp(-1240/T) \quad [\text{mM}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.3.6-7)$$

で与えられる (参3.3.6-1)。

式(3.3.6-1)、(3.3.6-3)、(3.3.6-6)が各成分の濃度変化を記述する基礎式である。

② 気相における窒素酸化物の挙動

液相が気相と接している場合は、反応(R4)～(R6)に関わる成分はどれも気相に移行し得る。気液界面ではHenry則が成り立ち、成分Jの気相での分圧を p_J とすると、

$$h_J p_J = [J] \quad , \quad J = \text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_4, \text{HNO}_2 \quad (3.3.6-8)$$

の関係がある。 h_J は成分JのHenry定数[$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}$]である。Henry定数の定義は、文献によってはこの逆数としている場合があるので注意が必要である。ここではNO_x吸収に関する論文で用いられている用法に従っている。

窒素含有化合物のHenry定数を表3.3.6-1に示す。

第3列、第4列は成分分圧が1kPaの時の液中濃度[$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$]であり、亜硝酸が最も溶けやすくNOよりも3～4ケタ大きいことが分かる。

気相に移行した成分間では下記の化学反応が進む。



反応(R8)は遅い非可逆反応、反応(R9)～(R12)は平衡反応であり、

$$dp_{\text{NO}}/dt = -k(p_{\text{NO}})^2 p_{\text{O}_2}, \quad \log_{10} k = 652.1/T - 4.747 \quad [\text{kPa}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (3.3.6-9)$$

$$\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = K_2, \quad \log_{10} K_2 = 2993/T - 11.232 \quad [\text{kPa}^{-1}] \quad (3.3.6-10)$$

$$\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_3}}{p_{\text{NO}} p_{\text{NO}_2}} = K_3, \quad \log_{10} K_3 = 2072/T - 9.2397 \quad [\text{kPa}^{-1}] \quad (3.3.6-11)$$

$$\frac{(p_{\text{HNO}_2})^2}{p_{\text{NO}} p_{\text{NO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}} = K_4, \quad \log_{10} K_4 = 2051.17/T - 8.7385 \quad [\text{kPa}^{-1}] \quad (3.3.6-12)$$

$$\frac{(p_{HNO_3})^2 p_{NO}}{(p_{NO_2})^3 p_{H_2O}} = K_5, \quad \log_{10} K_5 = 2003.8/T - 10.763 \quad [\text{kPa}^{-1}] \quad (3.3.6-13)$$

が成り立つ(参3.3.6-3)。

(b) 腐食試験装置内の系のモデル化

① モデル化のポイント

図 3.3.6-1 に示した実験では、亜硝酸 Na10mM を 3M 硝酸溶液に添加して液中に亜硝酸を供給している。本節では、この亜硝酸の挙動を検討する。

まず、亜硝酸が酸化反応により消失する可能性を検討する。

実験は 70°Cで行われ、反応フラスコの上部に凝縮器を設置して蒸気を冷水で凝縮し、還流させている。70°Cの水蒸気圧は 234mmHg (0.31atm) であるので、フラスコ内には 70%の空気が残留している。凝縮器を通る冷却水の温度は 15°Cであるので水蒸気圧は低く、ほぼ空気が 100%である。フラスコ上部と凝縮器内の体積は 500mL 程度であるので、酸素は $500 \times 0.7 \times 0.2 / (22400 \times (273+70) / 273) = 2.5\text{mmol}$ 含まれている。フラスコに添加した亜硝酸は $10\text{mM} \times 0.25\text{L} = 2.5\text{mmol}$ であり、式 (R7) の酸化反応を仮定した時の酸素必要量は 1.25mmol である。したがって気相中には十分な酸素がある。

液中の溶存酸素濃度は、70°C、1atm の純水中の飽和溶存酸素量 $11.75\text{mg-O/L} = 0.367\text{mmol/L}$ を 0.7 倍し、硝酸による塩析効果を Setscenow の式(参3.3.6-4)で補正 (0.47 倍) すると、 $0.367 \times 0.7 \times 0.47 = 0.121\text{mmol/L}$ であり、溶存量は $0.121 \times 0.25 = 0.030\text{mmol}$ となる。

液中酸化反応で溶存酸素が消費されるとすぐに酸素不足となるが、気相中の酸素が溶存すれば、酸素量は十分であることが分かる。蒸発した蒸気が冷やされて凝縮循環しており、この時に酸素の溶け込みが起これ、フラスコ中反応液への溶存酸素の供給は行われていると考えられる。

別ルートとして、液中での亜硝酸の分解(R4)で生成する NO が気相に放散され、気相で酸素酸化されて NO₂ になり、凝縮液に溶けて液相に戻るルートが考えられる。NO₂ が水に溶けると硝酸が生成されるので、結果として亜硝酸が硝酸に転化したことになる。このように気相酸化でも亜硝酸の減少は起こりえる。

この他に亜硝酸が揮散して気相中で酸化される可能性もないわけではないが、亜硝酸は他の成分に比べて揮散しにくいので、亜硝酸が気相中で酸化されるルートの重要性は高くないと思われる。

② 液相酸化の検討

気相反応と液相反応を同時に考慮することは容易ではないので、まず液相が気相から遮断されていると仮定して系の変化を検討する。

以下、江口らの方法^(参 3.3.6-1)に従って解析を行う。短い時間 Δt の間に反応(R5)によって NO_3^- 濃度が Δx 増加し、反応(R6)によって O_2 濃度が Δy 減少したと考える。さらに、平衡反応(R4)のずれによって亜硝酸濃度が $2\Delta z$ 減少したとすると、マスバランスから以下が成り立つ。

$$\left. \begin{aligned} \Delta[HNO_2] &= \Delta x - 2\Delta z \\ \Delta[NO] &= -2\Delta y + \Delta z \\ \Delta[NO_2] &= -2\Delta x + 2\Delta y + \Delta z \\ \Delta[H^+] &= \Delta[NO_3^-] = \Delta x \\ \Delta[O_2] &= -\Delta y \end{aligned} \right\} \quad (3.3.6-14)$$

これらを平衡式(3.3.6-1)に代入して2次の微量を無視すると

$$\frac{dz}{dt} = 2 \frac{([NO] + K_1[HNO_2])(dx/dt) + ([NO_2] - [NO])(dy/dt)}{[NO] + [NO_2] + 4K_1[HNO_2]} \quad (3.3.6-15)$$

を得る。x、yは式(3.3.6-3)、(3.3.6-6)より

$$\frac{dx}{dt} = k_\alpha \left\{ \frac{[HNO_2]^4}{[NO]^2} - \frac{[H^+][NO_3^-][HNO_2]}{k_\beta} \right\} \quad (3.3.6-16)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_\gamma [NO]^2 [O_2] \quad (3.3.6-17)$$

となる。各成分の時間変化は、式(3.3.6-14)より

$$\frac{d[HNO_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} - 2 \frac{dz}{dt} \quad (3.3.6-18)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = -2 \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} \quad (3.3.6-19)$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -2 \frac{dx}{dt} + 2 \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} \quad (3.3.6-20)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{dy}{dt} \quad (3.3.6-21)$$

で記述される。 H^+ と NO_3^- の濃度はほとんど一定で特に求める必要がないのでここには書いていない。

初期条件は亜硝酸の仕込み濃度を $[HNO_2]_0$ とすると、

$$x = y = z = 0, [O_2] = [O_2]_0$$

$$[HNO_2] = [HNO_2]_s(1 - 2\sqrt{K_1}), [NO] = [NO_2] = [HNO_2]_s\sqrt{K_1} \quad (3.3.6-22)$$

である。

実験が行われた 70°Cにおける各定数の値および濃度は下記の通り。

$$K_1 = 1.35 \times 10^{-5} \quad [-]$$

$$k_\alpha = 1.48 \times 10^{-6} \quad [mM^{-1} \cdot s^{-1}]$$

$$k_\beta = 8.03 \quad [mM]$$

$$k_\gamma = 4.85 \quad [mM^2 \cdot s^{-1}]$$

$$[H^+] = [NO_3^-] = 8.1 \text{ mM}, [O_2]_0 = 0.121 \text{ mM}$$

$[H^+]$ と $[NO_3^-]$ は濃度ではなく活量と見なして、3M 硝酸中の NO_3^- イオンの活量係数が0.0027であるので $3000 \times 0.0027 = 8.1 \text{ mM}$ とした。

亜硝酸の仕込み濃度を $[HNO_2]_s$ (10mM) とすると、式(3.3.6-22)より

$$[HNO_2]_0 = 9.93 \text{ mM}, [NO]_0 = [NO_2]_0 = 0.0367 \text{ mM}$$

以上の条件で式(3.3.6-15~21)を数値的に解いた結果を図3.3.6-2~3.3.6-3に示す。

計算結果と実験値を比較するときには注意が必要である。前述した通り、試料液をアルカリで固定してナフチルエチレンジアミン法で亜硝酸を定量しているので、上記の液中平衡反応(R4)、(R5)を亜硝酸解離側にずらせることになり、亜硝酸と溶存 NO_x を合わせた量が亜硝酸として定量されていると考えられる。

したがって、計算結果の $[HNO_2] + [NO] + [NO_2]$ を実験値と比較しなければならない。

図3.3.6-2には亜硝酸とNO濃度変化、図3.3.6-3には NO_2 と O_2 濃度変化を示す。液中の O_2 がわずか6秒で無くなり、 NO_2 は更に短時間で減少し、逆にNOは増加している。図3.3.6-2には亜硝酸実測値と比較すべき $HNO_2 + NO + NO_2$ の値も示した。10mMより減った分は硝酸に転化した分である。

以上のように液相酸化反応による溶存酸素の消費はきわめて速い。実際には凝縮液に溶け込んで液中に還流される溶存酸素があるので、これを考慮することが必要である。

凝縮液の還流を考慮した解析

凝縮液の還流による溶存酸素の付加を記述するために式(3.3.6-21)を

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{dy}{dt} + R \quad (3.3.6-23)$$

へと変更する。 R は液相単位体積あたりの溶存酸素付加速度 $[mM \cdot s^{-1}]$ である。

凝縮液の循環速度が不明であるので溶存酸素付加速度の値が不明である。そこで、図3.3.6-1の実験結果では30minで亜硝酸濃度が半減しているなので、この結果を与える R の値を

試行により推定した。R=2.5mM-O₂/30min としたときの解を図 3.3.6-4 に示す。

図 3.3.6-4 を見ると、30min で[HNO₂]+[NO_x]は初濃度の半分の 5mM になっており、図 3.3.6-1 の実験結果とほぼ一致している。液中の溶存酸素はほぼゼロであり、供給された酸素は直ちに消費され、最終的に亜硝酸が減少している。

この溶存酸素付加速度を溶存酸素濃度で割ると凝縮液の還流流量となり、結果は 21L/30min である。この値は大きすぎる。フラスコの加熱は 70°C を維持する程度であり、積極的に蒸発させているわけではない。250mL 全量を蒸発するのに数 hr 以上を要するはずである。したがって、実際の溶存酸素供給速度は上記当てはめ値の 1/100 以下であると考えられる。また、亜硝酸の減少カーブの形は図 3.3.6-1 と異なっている。

以上のように、溶存酸素供給が相当量あればその影響は重要ではあるが、これのみで実験結果を説明するのは無理がありそうである。

③ 気相酸化の検討

前節の計算結果によれば、NO₂は急速に減少し、NO が主として蓄積した。この計算では密閉された液相系を仮定したが、実際は気相と接しており、溶解度の小さい NO の放散が起こるはずである。さらに、NO は凝縮器内に滞留している間に酸素によって酸化されて NO₂ となり凝縮液に溶解すると考えられる。

液中 NO 濃度を 1 mM とし、表 3.3 の 70°C の Henry 定数の値から NO 気相分圧を求めると 105kPa となる。1atm 以上であるのでこれは有り得ない。フラスコおよび凝縮器内には、実験開始直後には褐色気体が観察されたが、時間とともに薄くなった。気相中の NO_x 濃度は正確にはわからないが、1,000ppm=0.1kPa とすると液相中の NO 濃度は 0.001mM 程度となる。

気相における NO 酸化速度は式(3.3.6-9)で与えられる。O₂ 分圧は、凝縮器内では 101.3×0.2=20kPa である。NO 酸化が起こる気相の温度を 15°C とすると、k=3.3×10⁻³ kPa⁻²s⁻¹ である。式(3.3.6-9)より NO の半減期は、 $0.693/k/p_{NO}/p_{O_2} = 0.693/0.0033/0.1/20 = 105s$ となる。実験で観察された亜硝酸の半減期は 30min 程度であり、推定した NO 酸化速度はこれよりも 1 桁速い。したがって亜硝酸減少の律速過程は、酸化反応の速度ではなく、NO の揮散などの物質移行過程であると推定される。

液相から気相への NO 揮散流束 ϕ_{NO} [mol·m⁻²·s⁻¹] は、

$$\phi_{NO} = k_{NO}A([NO] - h_{NO}p_{NO}) \quad (3.3.6-24)$$

と書かれる。ここに、 k_{NO} は液相基準の総括物質移動係数、 A は気液界面積[m²]、 h_{NO} は NO の Henry 定数、 p_{NO} は気相中の NO 分圧である。今述べたとおり、気相に移行した NO は直ちに酸化されて気相中 NO 分圧は低いと考えられるので式(3.3.6-24)の分圧項は無視できる。したがって、溶液単位体積あたりに割り振った NO 揮散速度は $k_{NO}a[NO]$ 、 a は比表面積[m⁻¹]、

と表せるので、式(3.3.6-19)は

$$\frac{d[NO]}{dt} = -2\frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} - k_{NO}a[NO] \quad (3.3.6-25)$$

となる。さらに、気相中の NO 酸化で生成した NO₂はただちに凝縮液に溶解し、液本体に還流されると仮定すると、式(3.3.6-20)は

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -2\frac{dx}{dt} + 2\frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} + k_{NO}a[NO] \quad (3.3.6-26)$$

となる。

この修正を加えた連立微分方程式を解いた結果を図 3.3.6-5 に示す。 $k_{NO}a = 0.005 \text{ s}^{-1}$ 、溶存酸素添加速度 $R=0$ とした時の解である。この図には図 3.3.6-1 の実験値もプロットしており、 $\text{HNO}_2 + \text{NO}_x$ 濃度の経時変化とよく一致していることがわかる。

以上のように、本実験系では液中で生成した NO の気相への移行、気相中における NO₂ への酸化、および NO₂ の凝縮液への溶け込み・還流が重要な役割を果たしていると推定される。

④ バナジウム添加試験への適用

硝酸が V(IV) に還元されて亜硝酸が生成する反応速度式を仮定し、これを式(3.3.6-18)に加えてシミュレーション計算を行い、実験結果と比較して仮定した反応速度式の妥当性を検討することになるが、その前に亜硝酸、NO_x の挙動検討を詰める必要がある。主な課題は、以下の通りである。

- 1) 共存酸素の影響が大きいと推定されるため、窒素雰囲気の実験との比較により酸素の役割をより明確化する。
- 2) 気相部における NO 酸化反応速度、平衡等を考慮する。
- 3) 凝縮液の循環速度を測定する。
- 4) 式(3.3.6-3)または(3.3.6-16)のプロトン濃度、硝酸イオン濃度の代わりに活量を使用した。それでよいか。

(c) 実機環境への適用検討

実機環境では以下の課題がある。

- 1) 直前の指摘と関係するが、実機環境に酸素が共存するか、検討する必要がある。
- 2) 放射線分解・共存重金属の影響

減圧濃縮缶中の放射性核種の濃度は高く、放射線強度は強いいため、硝酸の放射線分解が起きている。再処理ハンドブック (参 3.3.6-5) によると硝酸中における亜硝酸生成 G 値は 2.2 程度である。

G 値の単位は反応数/100eV であるので、これを mol と J の単位に変換すると

$$2.2/100\text{eV}=2.2/(6.02\times 10^{23})/(100\times 1.6\times 10^{-19})\text{ mol/J}$$

$$=0.228\times 10^{-6}\text{ mol/J}$$

となる。放射線強度を 5W/L とすると亜硝酸生成速度は

$$0.228\times 10^{-6}\text{ mol/J}\times 5\text{ J/s/L}=1.14\times 10^{-6}\text{ mol/L/s}=98\text{ }\mu\text{mol/L/day}$$

となる。

これは莫大な量であり、実廃液でそのような量の亜硝酸が生成しているのか確認が必要である。実廃液には酸化還元反応の触媒として働き、かつ亜硝酸イオンを配位する能力のある Pd が共存しているので、その影響は大きいと思われる。また、ここで使用した G 値は、硝酸水溶液の G 値であり、各種重金属が共存する廃液中では G 値は異なる可能性が高い。

参考文献

- (参 3.3.6-1) 江口彌、谷垣昌敬、武藤邦夫、土屋博嗣、後藤英、佐藤俊樹、“酸性水溶液中における亜硝酸の自己分解”、化学工学論文集、**15**、1102 (1989)
- (参 3.3.6-2) H. Komiyama and H. Inoue, “Reaction and Transport of NO_x in HNO₂ Solutions”, Journal of Chemical Engineering of Japan, 11, 25 (1978)
- (参 3.3.6-3) J. A. Patwardhan and J. B. Joshi, “Unified Model for NO_x Absorption in Aqueous Alkaline and Dilute Acidic Solutions”, AIChE Journal, 49, 2728 (2003)
- (参 3.3.6-4) 安西晟、“電解質水溶液中の酸素の溶解度”、化学工学論文集、4、185 (1978)
- (参 3.3.6-5) 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)

表 3.3.6-1 Henry 定数一覧(参 3.3.6-3)

成分	Henry 定数[kmol/m ³ /kPa]	25°Cの値	70°Cの値
NO	$1.84 \times 10^{-5} \exp(1500(1/T - 1/298))$	1.84×10^{-5}	9.49×10^{-6}
NO ₂	$1.18 \times 10^{-4} \exp(2500(1/T - 1/298))$	1.18×10^{-4}	3.91×10^{-5}
N ₂ O ₃	5.92×10^{-3}	5.92×10^{-3}	5.92×10^{-4}
N ₂ O ₄	1.38×10^{-2}	1.38×10^{-2}	1.38×10^{-3}
HNO ₂	$4.80 \times 10^{-1} \exp(8700(1/T - 1/298))$	4.80×10^{-1}	1.03×10^{-2}

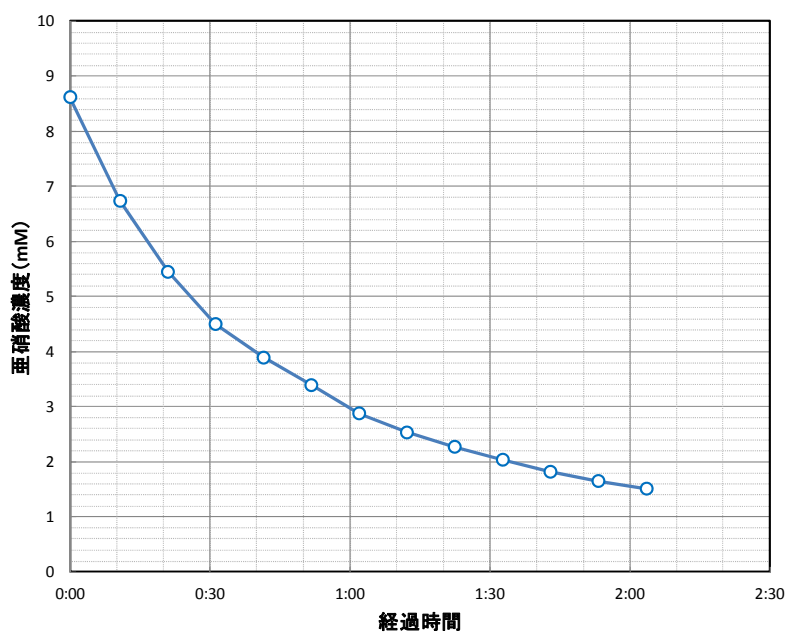


図 3.3.6-1 70°Cの 3M 硝酸中における亜硝酸濃度の経時変化

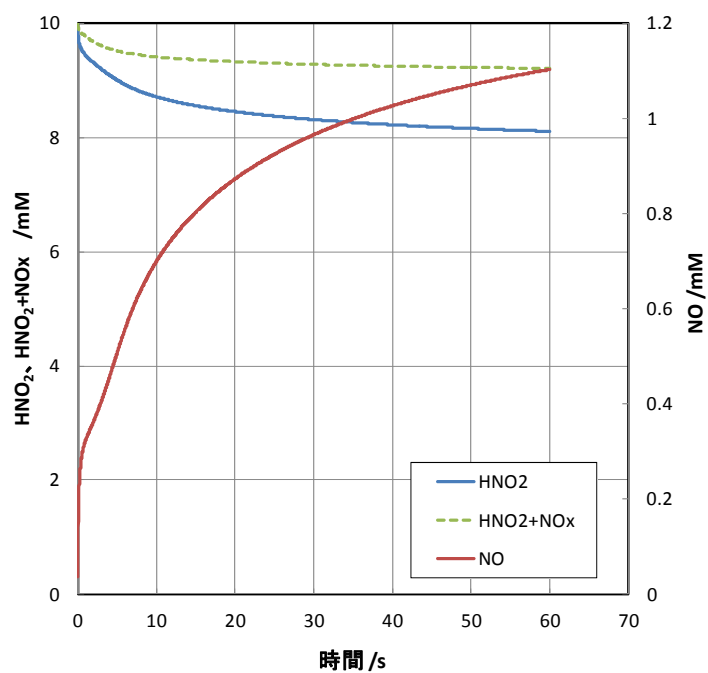


図 3.3.6-2 気相なしを仮定した数値解(HNO₂、HNO₂+NO_x、NO)

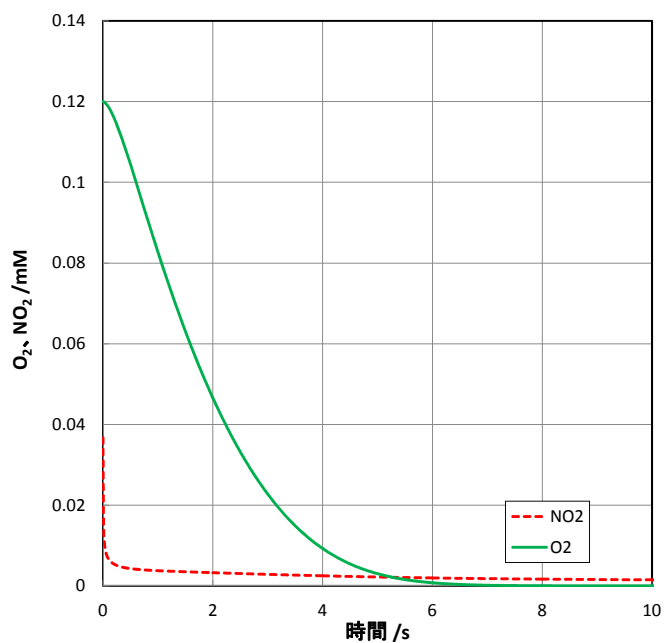


図 3.3.6-3 気相なしを仮定した数値解(NO₂、O₂)

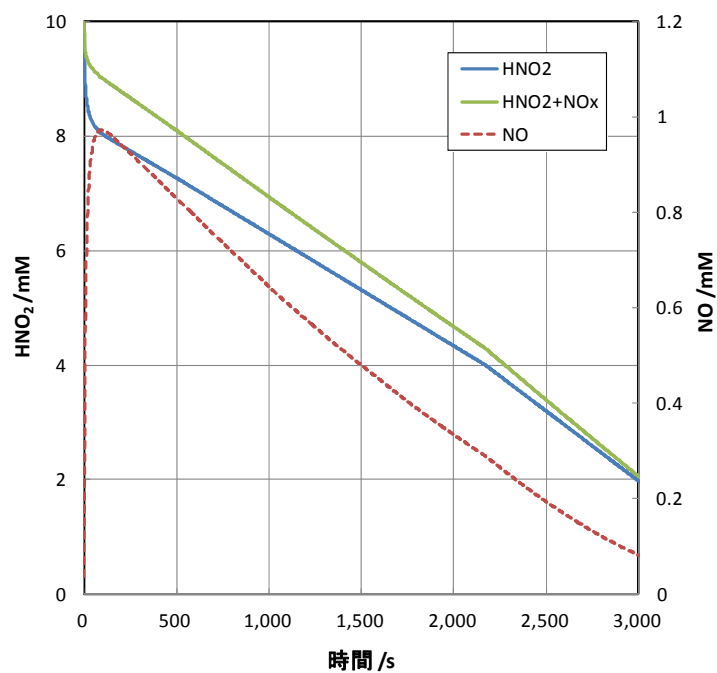
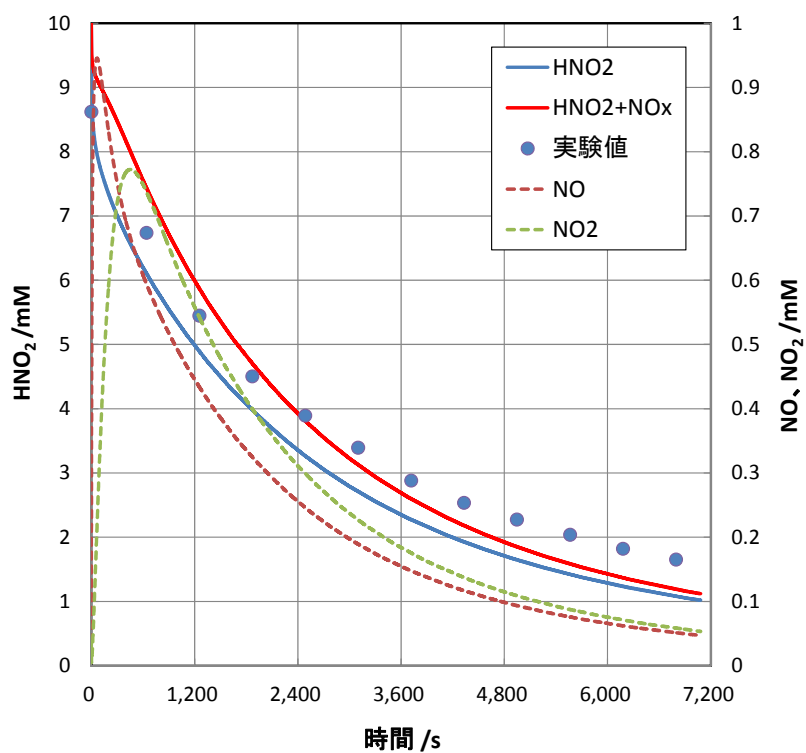


図 3. 3. 6-4 溶存酸素添加速度 $R=2.5\text{mM-O}_2/30\text{min}$ の時の亜硝酸、NO 濃度変化



(溶存酸素添加速度=0、NO 揮散速度係数 $k_{NO}a=0.005\text{s}^{-1}$)

図 3. 3. 6-5 NO は気相へ揮散し瞬間的に酸化されると仮定した時の液中濃度の計算結果

3.4 硝酸溶液中の金属イオンの腐食への影響評価方法の検討

再処理施設の高経年化対策の妥当性評価を実施するために、再処理施設内機器の腐食進展を予測することが重要である。特に、酸回収蒸発缶や高レベル廃液蒸発缶では、高温の硝酸溶液に晒されるなど腐食にとっては非常に過酷な条件で運転されており、腐食進展を予測し事故を未然に防ぐ方策の検討が必要である。さらに、溶液内に含まれるイオン等の微量成分が腐食の進展に重要な役割を果たしていることも知られている。本研究では、後者に着目し、溶液内の微量成分が硝酸溶液中でどのような形態で存在し、どのように腐食進展に影響を及ぼすかを調査することを目的とした。常圧環境/減圧環境、沸騰/非沸騰、伝熱面/浸漬における硝酸濃度、亜硝酸濃度、硝酸塩濃度及びバナジウム、ネプツニウム、プルトニウム等の複数の高酸化性イオンの価数変化や原子価別の濃度等のパラメータが、腐食速度、反応速度定数、活性化エネルギー等に及ぼす影響について検討する。特に、シミュレーション計算が有用な例を示すとともに、硝酸、亜硝酸および高酸化性イオン濃度および温度の評価方法を明らかにする。

3.4.1 酸化物イオン濃度の評価方法の検討

腐食反応は固体と液体が関与する不均一反応である。反応速度を理論的に解析する場合、濃度の関数として表現される。ここでは、共存する高酸化性イオンの例としてネプツニウムを取り上げ、反応モデルを検討した。

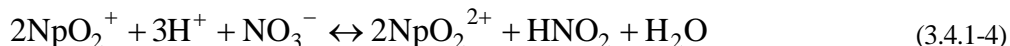
まず、酸性溶液中における金属の腐食反応は、アノード反応として材料の金属原子が溶ける反応



と、カソード反応として溶液中の酸化性イオンが還元される反応



で構成される。高酸化性イオンのネプツニウムイオンは溶液中で以下のように再酸化される。



これは平衡反応で、平衡定数は

$$K = \frac{[NpO_2^{2+}][HNO_2]^{\frac{1}{2}}}{[NpO_2^+][H^+]^{\frac{3}{2}}[NO_3^-]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.4.1-5)$$

で表されるが、それには濃度依存性があり、梶山らの実験結果^(参3.4-1)より以下の式で計算される。

$$K_{\text{app}} = K_{\text{mix}} \frac{y_s^2}{(y_u a_w)^{1/2}} \quad (3.4.1-6)$$

ここに、 K_{app} はみかけの平衡定数、 K_{mix} は希薄溶液における平衡定数、 y_s および y_u はそれぞれ硝酸および亜硝酸の活量係数、 a_w は水の活量である。また、実験より

$$\log K_{\text{mix}} = 2.79([\text{HNO}_3] = 4.0\text{M}) \quad (3.4.1-7)$$

$$\log \frac{y_s^2}{(y_u a_w)^{1/2}} = -1.12 \times 10^{-2} [\text{HNO}_3]^2 + -0.41[\text{HNO}_3] - 0.72[\text{HNO}_3]^{1/2} \quad (3.4.1-8)$$

が得られている。図 3. 4. 1-1 に式(3. 4. 1-5)～式(3. 4. 1-8)で求めた N_p の価数比を示す。硝酸濃度が増加するにつれて、酸化体であるVI価の N_p 濃度が高くなることがわかる。また、亜硝酸濃度が低い場合ほどVI価の N_p 濃度が高くなることがわかる。すなわち、 N_p の再酸化を抑えるためには、酸濃度を低く、亜硝酸濃度を高く保つことが重要である。

図 3. 4. 1-2 に金属表面近傍の酸化体の濃度分布の模式図を示す。バルクから酸化体が拡散し金属表面で酸化還元反応が起こると考える。表面近傍の濃度境界層(厚み δ) を酸化体が拡散する速度(拡散流束) N_D は、

$$N_D = D \frac{dC_{ox}}{dx} \quad (3.4.1-9)$$

である。ここに、 C_{ox} および D はネプツニウム等の酸化体の濃度およびその拡散係数をそれぞれ表す。境界条件として $C_{ox} = C_{ox,0}$ ($x=0$)、 $C_{ox} = C_{ox,b}$ ($x=\delta$) を与え、式(3. 4. 1-9)を積分すると、

$$N_D \int_0^\delta dx = D \int_{C_{ox,0}}^{C_{ox,b}} dC_{ox} \quad (3.4.1-10)$$

$$N_D = \frac{D}{\delta} (C_{ox,b} - C_{ox,0}) \quad (3.4.1-11)$$

金属表面での反応流束 N_R は、酸化体に対して1次反応を仮定すれば

$$N_R = k_s C_{ox} \quad (3.4.1-12)$$

で表すことができる。ここに、 k_s は金属表面で起こる反応の速度定数である。定常状態において、拡散流束と反応流束は等しいことから、

$$N = N_D = N_R = \frac{C_{ox,b} - C_{ox,0}}{\delta} = \frac{C_{ox,0}}{\frac{1}{k_s}} = \frac{C_{ox,b}}{\frac{\delta}{D} + \frac{1}{k_s}} \quad (3.4.1-13)$$

ここで、腐食反応の時間スケールは、酸化体が拡散する時間スケールより極めて大きい、すなわち腐食反応が律速であるから、

$$\frac{D}{\delta} \gg k_s \quad (3.4.1-14)$$

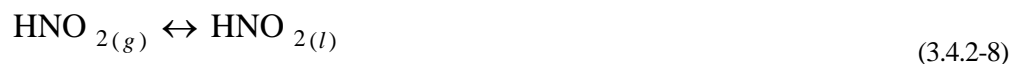
よって

$$N \approx k_s C_{ox,b} \quad (3.4.1-15)$$

このことから、腐食反応の反応速度の計算には、バルクの酸化体濃度を使用すればよいことがわかる。また、沸騰条件と非沸騰条件では、表面での流動状態が異なるため、腐食反応速度に影響を与えることが懸念されている。しかしながら、このような物理現象は、腐食反応速度の時間スケールに比べて非常に小さいため、流動状態による物質移動流束の変化は上述の考察のとおり、腐食反応速度に影響を与えることはないと考えられる。ただし、粒塊の脱離など物理的な現象については、この限りではない。

3.4.2 亜硝酸濃度の評価方法の検討

亜硝酸に関連する主な反応を以下に示す^(参3.4-2)。



亜硝酸に関連する反応は、溶液内反応式(3.4.2-1~3)および気液平衡の式(3.4.2-4~8)で構成される。そのため、系の温度および圧力に依存して亜硝酸濃度が変化することになる。一般に温度が上昇すると溶液内の気体成分は気相側に移動するため、反応式(3.4.2-1~3)右辺にある成分濃度が減少する。すなわち平衡は、溶液内の亜硝酸濃度が減少する方向に進む。亜硝酸濃度が低下すると、平衡反応式(3.4.1-4)は、Npが酸化する方向に進む。よって、溶液温度の上昇は腐食が加速する方向に働く。また、減圧状態においても同様なことがおこるため、たとえ溶液温度が低くても腐食の進展要因となる可能性が高い。以上より、亜硝酸の溶液内反応およびそれに関連する気液平衡関係を把握することが、腐食進展予測式の精度向上に不可欠である。

3.4.3 温度の評価方法の検討

腐食反応速度の解析には正確な温度の評価が不可欠である。これまでの考察で、腐食反応は金属表面での酸化還元反応が律速であることを示した。すなわち、反応温度は金属表面の温度である。また、ネプツニウム等の酸化体の溶液内酸化還元反応および亜硝酸を含む窒素酸化物の気液平衡は、溶液の温度である。表 3.4.3-1 に沸騰／非沸騰および伝熱面／浸漬の各条件における反応温度をまとめた。浸漬試験については、腐食反応および溶液内反応のどちらも溶液温度で代表してよいことは明らかである。沸騰条件下の伝熱面の温度は、沸騰曲線によって推算できる^(参3.4-3)。非沸騰の伝熱面の温度は、直接測定することはできないが、数値流体力学の手法を用いて推算できる可能性がある。本研究では、溶液内の流動および伝熱を数値流体力学の手法によって推算することを試みる。

図 3.4.3-1 に解析体系の模式図を示す。円筒形のガラス密閉容器の底面に試験材料を模擬した金属のプレートが設置されており、ヒーターによりその底面を一定の熱流束を与え加熱する。容器のサイズは直径 20cm、高さ 10cm で壁の厚みは無視する。溶液は水とし、初期温度 25°C、加熱面以外の面は 25°C で一定とする。加熱面で流体は暖められ自然対流が生じ流体は循環する。流体の粘度は温度によって変化しないと仮定する。本来、密度は温度によって変化するが、ブシネスク近似を用いることにより密度は基準温度の密度で変化せず、浮力のみが変化するとする。以上の条件から、支配方程式の連続の式、Navier-Stokes 式およびエネルギー方程式は、それぞれ下記のようになる。

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.4.3-1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)(\mathbf{v}) = -\frac{1}{\rho_0} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} - \beta(T - T_0) \mathbf{g} \quad (3.4.3-2)$$

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + Q \quad (3.4.3-3)$$

ここに、 t は時間、 \mathbf{v} は速度ベクトル、 p は圧力、 ν は動粘度である。 ρ_0 は基準温度 T_0 における流体の密度、 β は体積膨張率、 T は温度、 \mathbf{g} は重力加速度、 C_v は熱容量、 λ は熱伝導率、 Q はエネルギーの流入速度である。これらの式を有限要素法で離散化し数値的に解いた。

図 3.4.3-2 に定常状態に達した後のガラス容器内の自然対流の様子を示す。容器底面の中心から上方に向かう流れおよび容器の壁側で下降する流れが観察される。

図 3.4.3-3 に底面の温度分布を示す。底面では一定の熱流束を与えているが、図より温度分布が生じていることがわかる。このことから、容器内の対流が伝熱面の温度に影響を与えていることが示唆される。

図 3.4.3-4 に $x=0$ の面の温度分布を示す。温度はほとんど一定であるが、底面付近に温度分布が確認できる。図 2.3-5 に容器中心 ($x=0$, $y=0$) における軸方向温度分布を示す。バルク温度が約 305K であるのに対し、容器底面の温度は約 360K に達していることがわかる。

これらのことから、溶液温度と伝熱表面の温度には大きな乖離があり、正確な腐食反応速度を予測するためには、このような数値シミュレーションによって伝熱面の温度を予測する必要があることが示唆された。

常圧環境/減圧環境、沸騰/非沸騰、伝熱面/浸漬における硝酸濃度、亜硝酸濃度、硝酸塩濃度及びバナジウム、ネプツニウム、プルトニウム等の複数の高酸化性イオンの価数変化や原子価別の濃度等のパラメータが、腐食速度、反応速度定数、活性化エネルギー等に及ぼす影響について検討し以下の結果を得た。

- ①ネプツニウムの再酸化反応は亜硝酸濃度が減少することで進行する。
- ②腐食進展を代表する溶液の濃度は、バルク濃度で代表することで十分であることを示した。
- ③溶液内の亜硝酸濃度は温度および圧力に依存して変化する。
- ④腐食反応を代表する温度は、常圧環境/減圧環境、沸騰/非沸騰、伝熱面/浸漬によって異なることを示した。
- ⑤一定流束の伝熱面の温度は数値シミュレーションによる評価が有用であることを示した。

参考文献

- (参 3.4-1) O. Tochiyama, Y. Nakamura, Y. Katayana, Y. Inoue, “Equilibrium of Nitrous Acid-Catalyzed Oxidation of Neptunium in Nitric Acid-TBP Extraction System”, Journal of Nuclear Science and Technology, 32(1), 50 (1995)
- (参 3.4-2) 湿式分離プロセス化学研究グループ, 再処理プロセス・化学ハンドブック第2版, JAEA-Review 2008-037, pp.287-297 (2008).
- (参 3.4-3) 日本原子力研究開発機構、平成24年度商用再処理における機器の腐食に及ぼすデポジション等の影響に関する試験研究 受託研究成果報告書 (2013)
- (参 3.4-4) 橋口真宜、COMSOL Multiphysics Ver. 4.2 超速入門

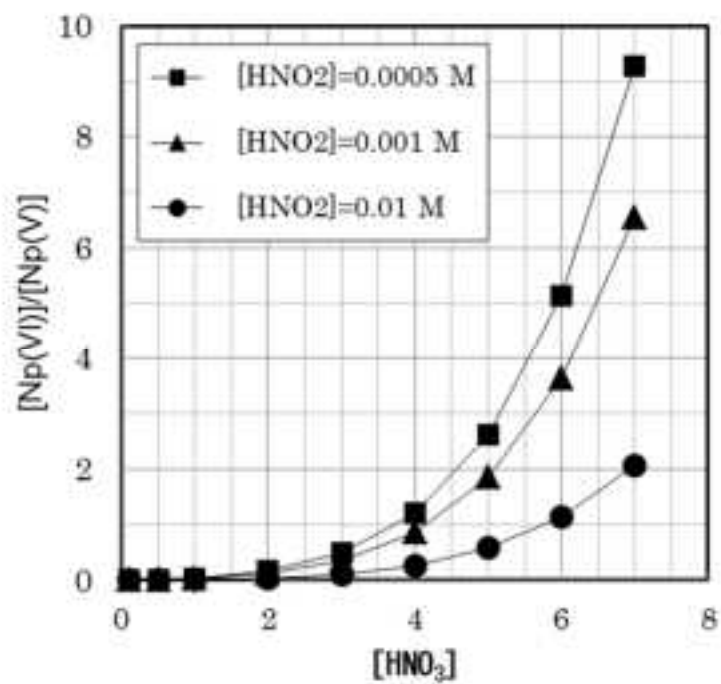


図 3. 4. 2-1 Np の価数と硝酸濃度との関係

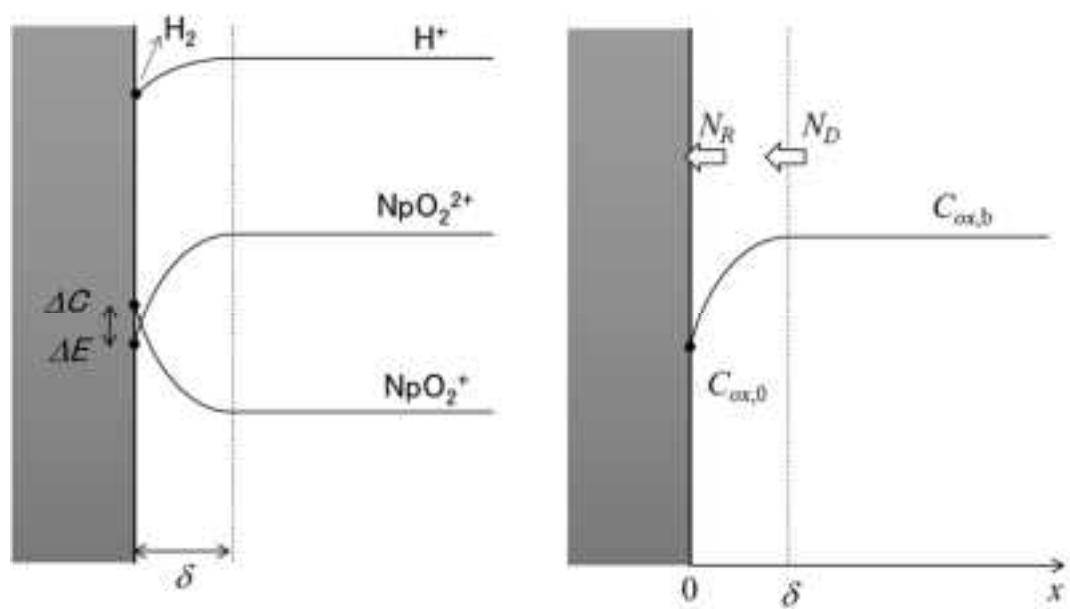


図 3. 4. 2-2 金属表面近傍の酸化体の濃度分布

表 3.4.3-1 反応温度

条件	腐食反応	溶液内平衡反応
沸騰・伝熱面	沸騰曲線により表面温度を算出	溶液温度
沸騰・浸漬	溶液温度	溶液温度
非沸騰・伝熱面	数値シミュレーションによって推算	溶液温度
非沸騰・浸漬	溶液温度	溶液温度

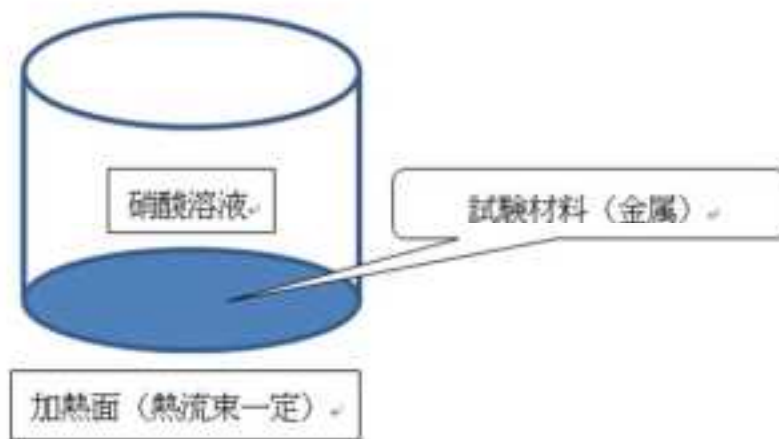


図 3.4.3-1 解析体系の模式図

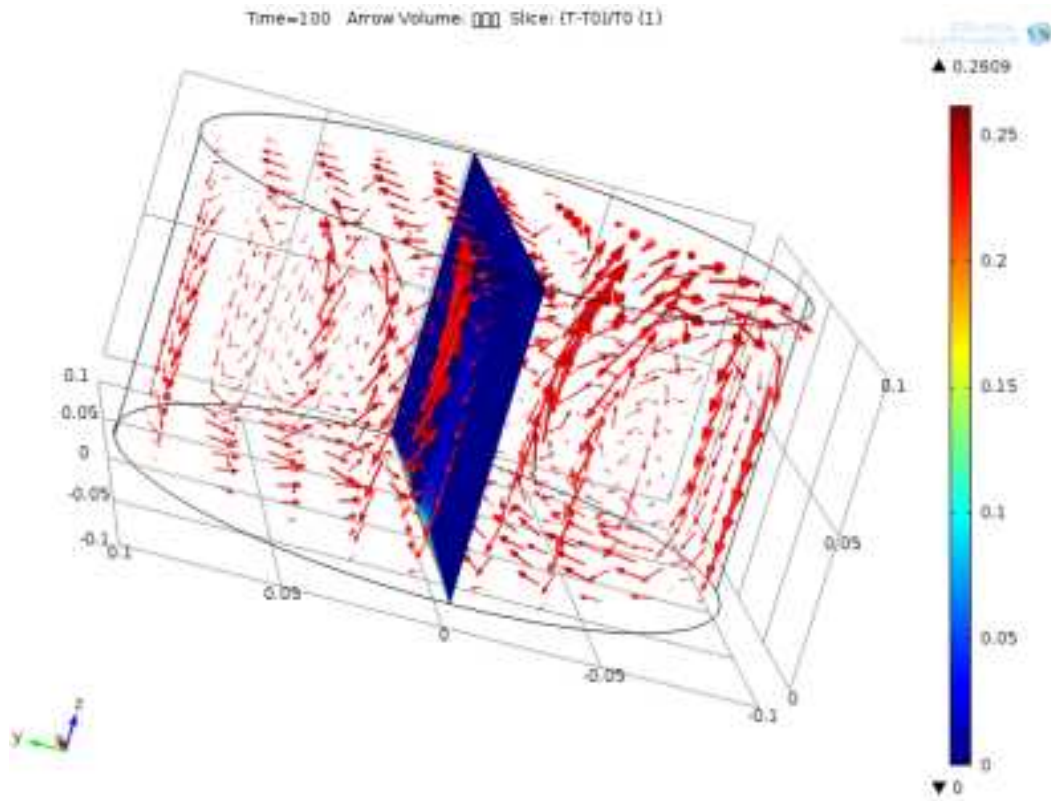


図 3. 4. 3-2 自然対流の様子

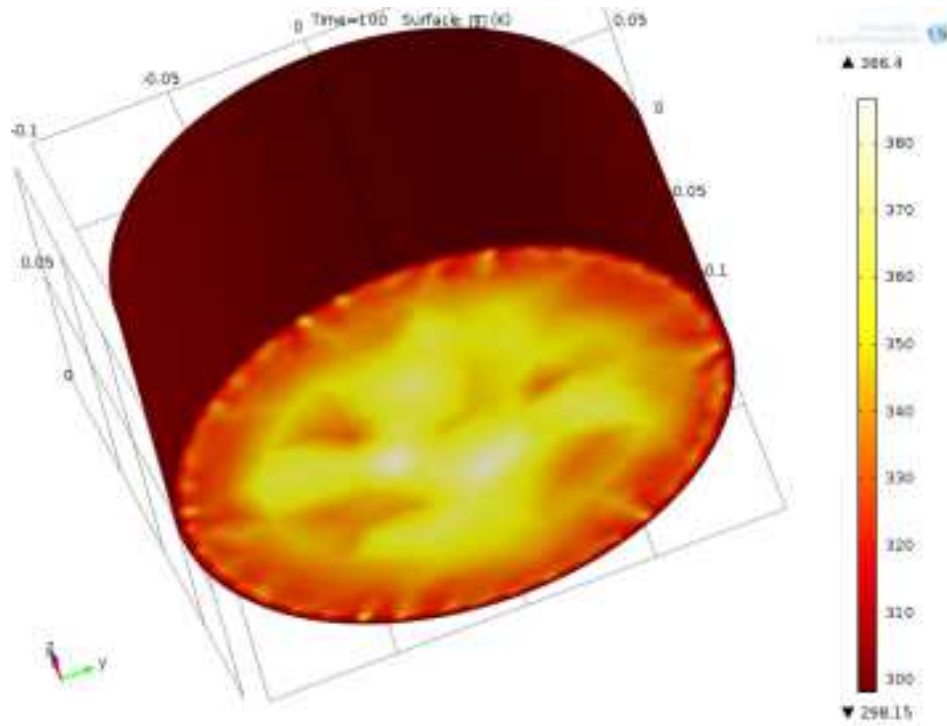


図 3. 4. 3-3 底面の温度分布

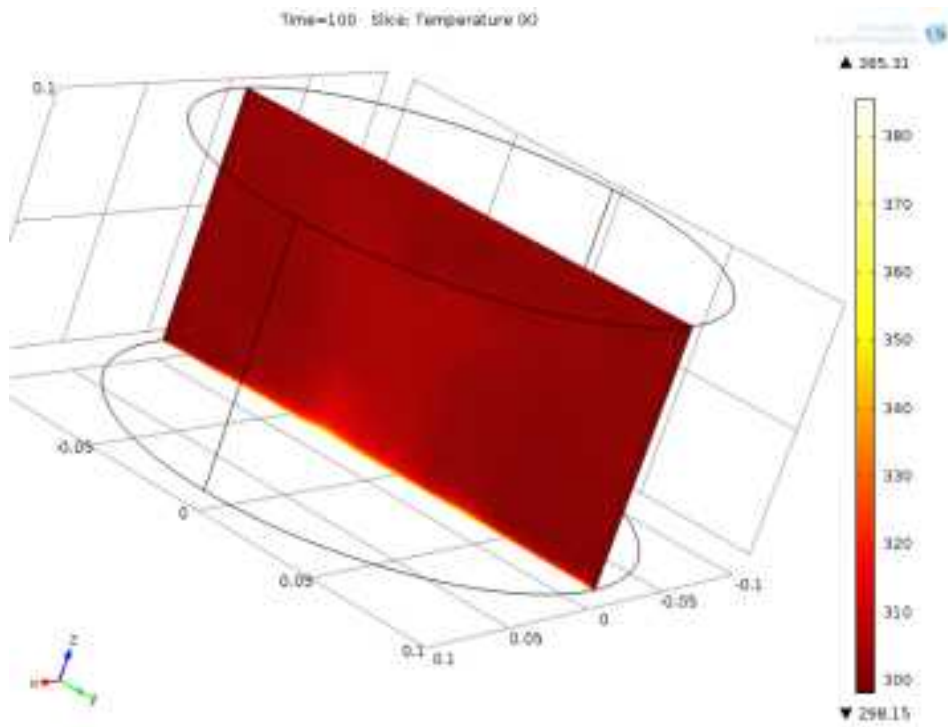


図 3.4.3-4 $x=0$ の面の温度分布

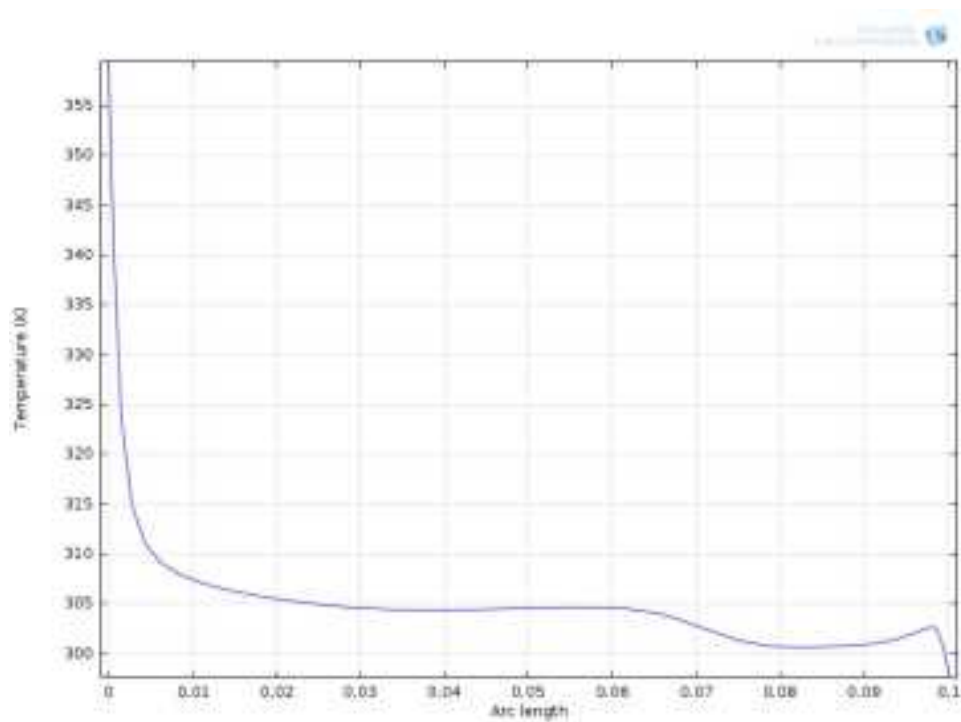


図 3.4.3-5 $x=0, y=0$ における z 軸方向の温度分布

3.5 まとめ

第2章では、高レベル廃液濃縮缶の腐食に及ぼすデポジット以外の溶液組成や運転条件の腐食への影響を評価するための試験を実施した。試験に用いる模擬高レベル廃液の組成について検討し、決定した溶液を用いて減圧条件下における腐食試験を実施した。また、減圧環境下（沸騰/非沸騰、伝熱面、浸漬）における温度、減圧度、バナジウムの原子価の濃度が腐食速度、活性化エネルギー等に及ぼす影響について調べるための試験を実施し、これらの影響について整理した。常圧環境下における亜硝酸の分析法構築のための検討を行って、亜硝酸濃度分析を行うとともに、バナジウムの価数変化と亜硝酸との関係について調べた。さらに、硝酸・亜硝酸の平衡がネプツニウムの価数変化や腐食に寄与する高次価数濃度の評価方法について検討するとともに、非沸騰時の表面温度についてシミュレーション計算による評価を試みた。

4. 電気化学データ取得装置の整備及び性能確認

4.1 装置概要

グローブボックス内に整備した減圧下における電気化学データ取得装置の模式図を図 4.1-1 に示す。この装置は試験液を入れるためのヒータ付き石英容器、同容器内を減圧するための減圧ポンプ (PTFE ダイアフラム真空ポンプ、日本ビュッヒ製)、及び電気化学データを取得するための電気化学アナライザー (1100C、ALS 製) 等から構成されている。ヒータ付き石英容器の中央部側面には透明電極ヒータがあり、これを用いて試験液を所定温度まで通電加熱する。また、同容器の下部には試験液の吸光スペクトル測定を行うための石英セルが取り付けられている。図 4.1-2 に減圧下における電気化学データ取得装置のグローブボックスへの設置状況を示す。

試験片である SUS304 の写真を図 4.1-3 に示す。試験片の周囲はポリエーテルエーテルケトン製の樹脂 (PEEK 樹脂) で被覆されており、先端部 (表面積 0.044cm^2) が試験液と接触する。減圧時に石英容器内に空気が入るのを防ぐため、PEEK 樹脂の被覆と試験片との隙間に接着剤を充填した。試験片の先端部は試験液の加熱あるいは減圧に伴って発生する気泡の付着を防ぐため 45 度に切削した後、耐水研磨紙 (#2400) で表面研磨を行った。

4.2 性能確認

透明電極ヒータの性能試験として設定温度を 30、60 及び 90°C にした場合における石英セル内の純水の温度と加熱時間との関係を調べ、加熱開始から 2~5 分程度でセル内の試験液は所定濃度に到達する結果を得た (図 4.2-1)。石英セル上部には温度測定用の熱電対、電気化学データ測定用の電極及び窒素ガスバブリング用のチューブを挿入するための貫通孔がある。この貫通孔と気密用パッキンとの隙間から外気が流入するため、減圧ポンプの設定値とセル内圧力に差異が生じる。石英セル内の純水の沸騰状況と減圧ポンプの設定値との関係を調査した結果、減圧ポンプの設定値を 37hPa (28Torr) とした場合に石英セル内の圧力が 67hPa (50Torr) になることが分かった。

$9\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硝酸を試験液として使用した場合における、50°C かつ 67hPa (50Torr) の条件で測定した SUS304 の自然浸漬電位、カソード及びアノード分極曲線並びに吸光スペクトルを図 4.2-2、図 4.2-3 並びに図 4.2-4 にそれぞれ示す。また、模擬核種であるバナジウムを $5.6\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 含む $9\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の硝酸を試験液として使用した場合における、50°C かつ 67hPa (50Torr) の条件で測定した SUS304 の自然浸漬電位、カソード及びアノード分極曲線並びに試験液の吸光スペクトルを図 4.2-5、図 4.2-6 並びに図 4.2-7 にそれぞれ示す。なお、バナジウムを含む試験液の調整には五酸化バナジウムを使用した。

どちらの試験液を使用した場合においても、55~60 分間の自然浸漬電位の測定は安定的に行われた。分極曲線については、 $9\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硝酸を試験液として使用した場合におけるカソード分極曲線の 0.7V 付近にパルス状のノイズが現れたが、それ以外の箇所には問題となるノイ

ズは現れなかった。図 4. 2-4 及び図 4. 2-7 に示した吸光スペクトルは、50°Cかつ 67hPa (50Torr) の条件で $9\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の硝酸をベースラインとして測定したものである。図 4. 2-4 に示した吸光スペクトルの吸光度はほぼゼロであり、ベースラインの安定性が確認された。図 4. 2-7 に示した吸光スペクトルには、450nm より短波長側に 5 価のバナジウムに由来する吸光度の上昇が観察された。一方、450~1350nm における吸光度はほぼゼロであり、5 価のバナジウムはこの波長領域の光を吸収しないことを示している。

以上の結果から、グローブボックス内に整備した電気化学データ取得装置が加熱及び減圧条件における吸光スペクトル、自然浸漬電位及び分極曲線の測定を実施できる性能を持つことを確認した。

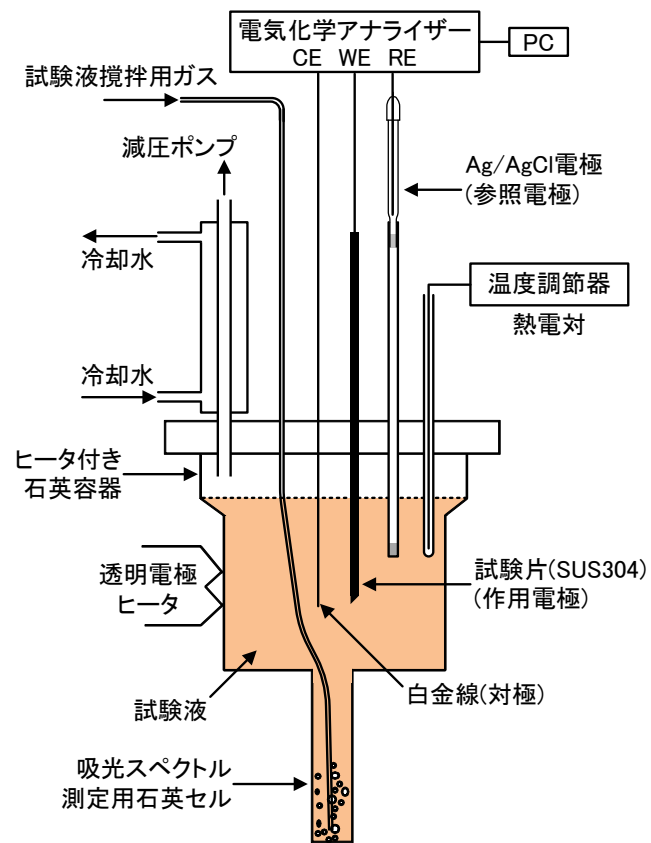
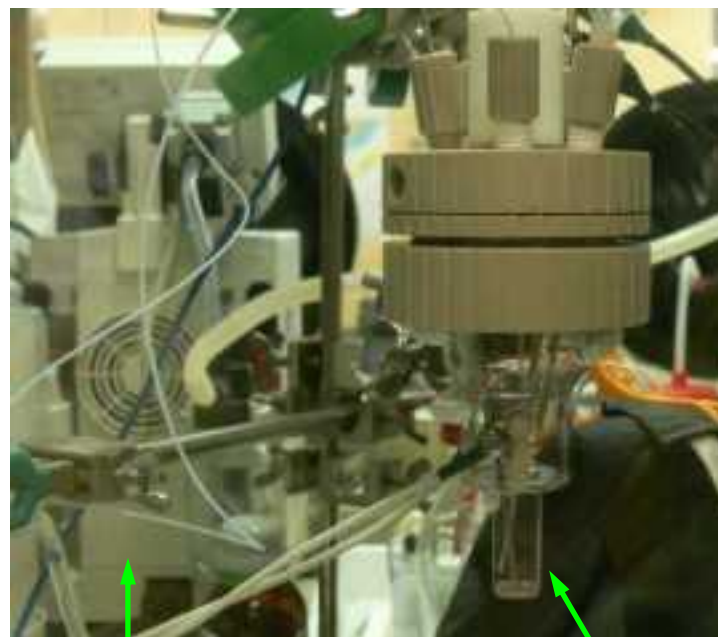


図 4. 1-1 減圧下における電気化学データ取得装置の模式図



減圧ポンプ

石英セル

図 4. 1-2 減圧下における電気化学データ取得装置のグローブボックスへの設置状況



図 4.1-3 試験片の形状

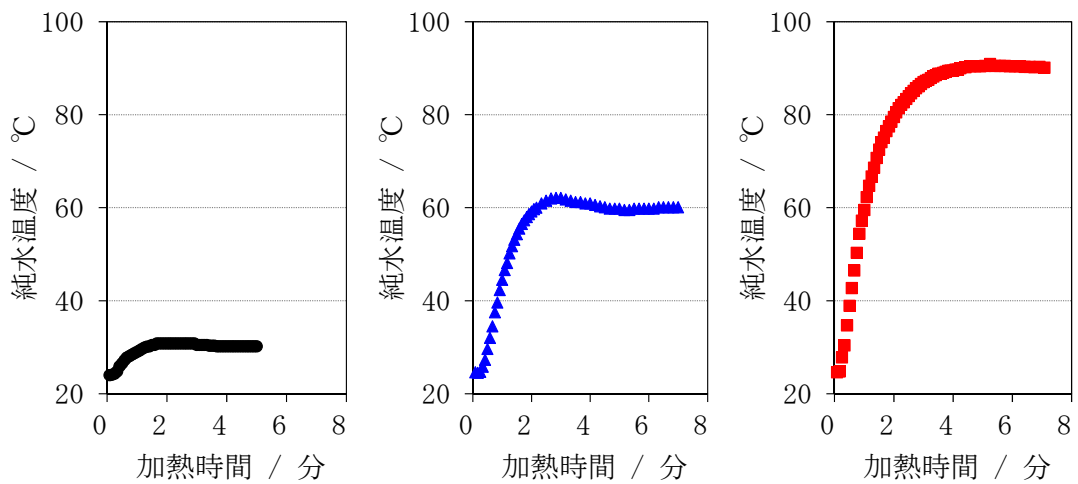


図 4.2-1 設定温度が 30°C(左)、60°C(中)及び 90°C(右)の条件における、石英セル内の純水温度の加熱時間依存性

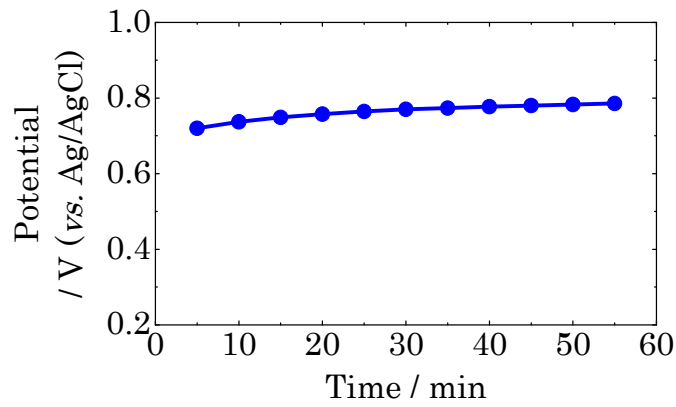


図 4. 2-2 9mol・dm⁻³硝酸を試験液として使用した場合における SUS304 の自然浸漬電位

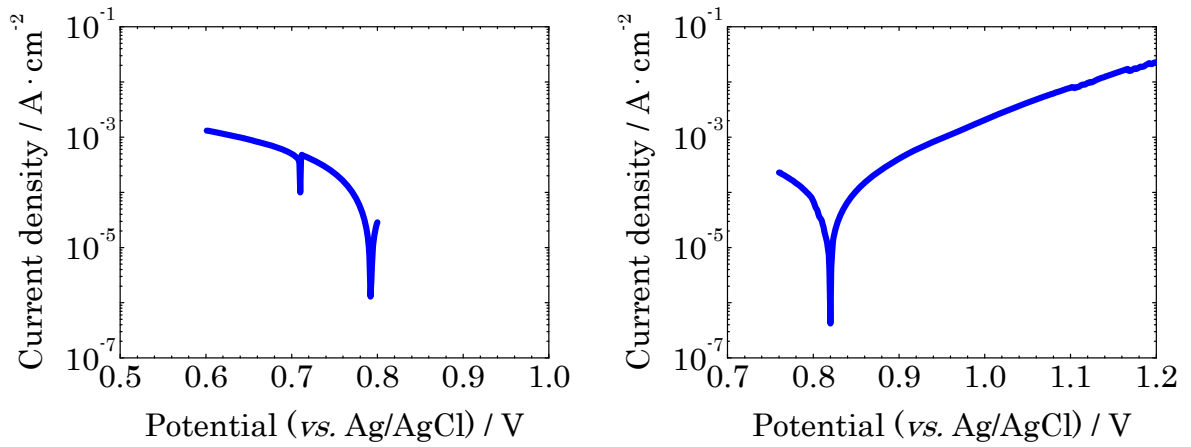


図 4. 2-3 9mol・dm⁻³硝酸を試験液として使用した場合における、SUS304 のカソード(左)及びアノード(右)分極曲線

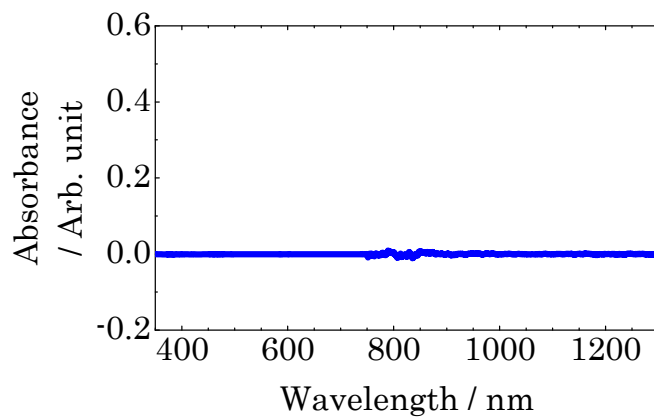


図 4. 2-4 9mol・dm⁻³硝酸の吸光スペクトル

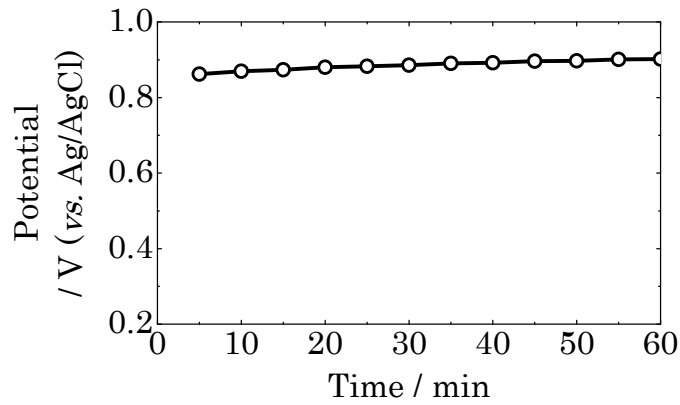


図 4. 2-5 5.6mmol \cdot dm $^{-3}$ のバナジウムを含む9mol \cdot dm $^{-3}$ 硝酸を試験液として使用した場合における SUS304 の自然浸漬電位

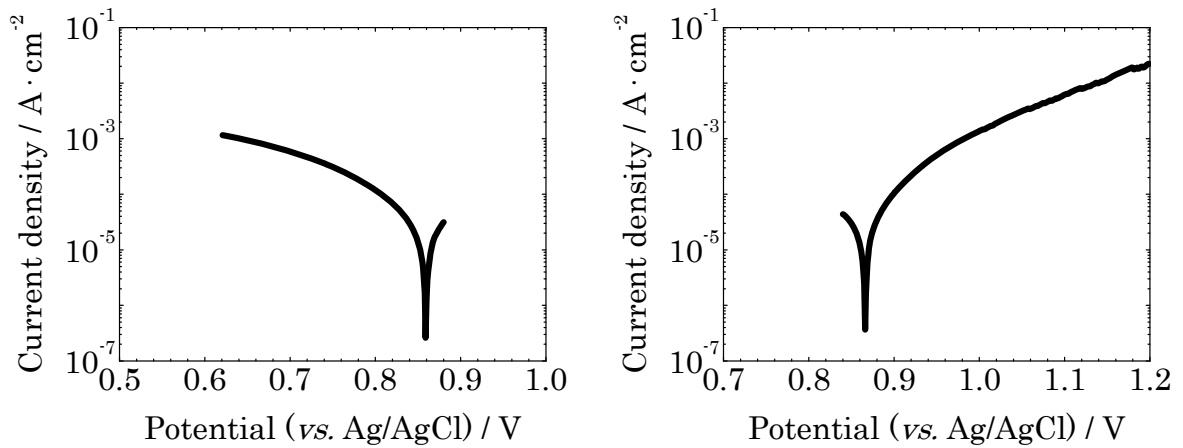


図 4. 2-6 5.6mmol \cdot dm $^{-3}$ のバナジウムを含む9mol \cdot dm $^{-3}$ 硝酸を試験液として使用した場合における、 SUS304 のカソード(左)及びアノード(右)分極曲線

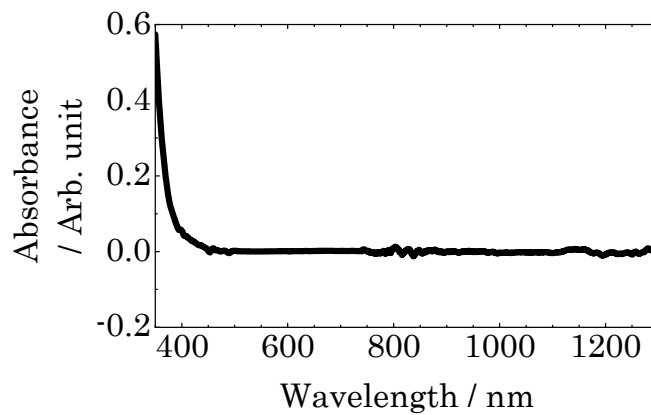


図 4. 2-7 5.6mmol \cdot dm $^{-3}$ のバナジウムを含む9mol \cdot dm $^{-3}$ 硝酸の吸光スペクトル

4.3 ネプツニウムの調達方法の検討

次年度以降にネプツニウムを用いた腐食試験を実施するために必要となるネプツニウムの調達方法について検討した。ネプツニウムは、近年入手が困難になっている物質であるが、日本原子力研究開発機構が過去に購入したものが、他の拠点のホット施設に保管されていることが判明したので、これを確保することとした。腐食試験等が十分実施できる程度の量のネプツニウムを、平成 25 年末に原子力科学研究所内のホット施設に輸送し保管した。これにより、次年度以降ネプツニウムを用いた腐食試験等の試験を実施するために必要な量を確保した。

4.4 まとめ

第4章では、ネプツニウムの腐食への影響を調べるために用いる電気化学試験装置及び価数変化測定装置の整備結果と性能確認の結果、及び試験に用いるネプツニウムの調達方法について検討した結果を述べた。次年度には、減圧下でのネプツニウムの価数変化測定の実施と、ネプツニウムを用いた腐食試験を行うための装置整備の実施を進める計画である。

5. 外部専門家のレビュー

本研究の成果は安全規制の技術的な根拠に資することから、研究成果の客観性、公正さをより高めるために再処理施設経年変化研究専門部会を設置し、試験研究及び調査研究について各年度の研究計画及び研究結果について外部専門家のレビューを受けた。同専門部会は、平成18年度から平成25年度までに12回開催した。

平成25年8月30日に開催した第11回の専門部会においては以下のような講評を得た。

- ・今年度作成した試験計画に基づき、再処理プロセス機器の経年劣化技術評価に有用な多くの試験データが取得されることを期待する。

平成26年3月24日に開催した第12回の専門部会においては以下のような講評を得た。

- ・今年度作成した試験計画に基づき、再処理プロセス機器の経年劣化技術評価に資する有用な多くの試験データが取得された。当初の計画通り進捗していることを確認した。

6. あとがき

本研究は、減圧条件で運転する高レベル廃液濃縮缶の腐食メカニズム及び腐食支配因子の影響に関する技術的知見を試験研究により取得するとともに、高経年化対策の妥当性確認のための技術情報基盤として整備することを目的として、以下の試験研究を実施した。

(1) デポジットの腐食への影響評価試験

高レベル廃液濃縮缶の運転中に生成するデポジットの腐食への影響を評価するための試験を実施するに当たり、デポジットの堆積を想定した場合に検討すべきメカニズムに関する考察を行うとともに、模擬試験に用いるためのコールド模擬デポジットの試作に関する検討と実際に模擬溶液を用いて試作した。その結果から、デポジットの腐食影響評価に向けた課題を整理し、模擬デポジットを用いた腐食試験方法について検討した。さらに、模擬デポジットを用いた腐食試験方法について検討するとともに、実機相当条件において減圧下での沸騰浸漬腐食試験を実施した。

(2) デポジット以外の溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験

高レベル廃液濃縮缶の腐食に及ぼすデポジット以外の溶液組成や運転条件の腐食への影響を評価するための試験を実施した。試験に用いる模擬高レベル廃液の組成について検討し、決定した溶液を用いて減圧条件における腐食試験を実施した。また、減圧環境下（沸騰/非沸騰、伝熱面、浸漬）における温度、減圧度、バナジウムの原子価の濃度が腐食速度、活性化エネルギー等に及ぼす影響について調べるための試験を実施し、これらの影響について整理した。常圧環境下における亜硝酸の分析法構築のための検討を行って、亜硝酸濃度分析を行うとともに、バナジウムの価数変化と亜硝酸との関係について調べた。さらに、硝酸・亜硝酸の平衡がネプツニウムの価数変化や腐食に寄与する高次価数濃度の評価方法について検討するとともに、非沸騰時の表面温度についてシミュレーション計算による評価を試みた。

(3) 電気化学データ取得装置の整備及び性能確認

ネプツニウムの腐食への影響を調べるために用いる電気化学試験装置及び価数変化測定装置の整備結果と性能確認の結果、及び試験に用いるネプツニウムの調達方法について検討した。次年度には、減圧下でのネプツニウムの価数変化測定の実施と、ネプツニウムを用いた腐食試験を行うための装置整備の実施を進める計画である。