

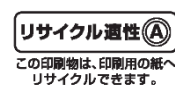
平成28年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設
内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業
事業報告書

平成29年3月

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が原子力規制委員会原子力規制庁からの委託により実施した平成28年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業の成果を取りまとめたものです。

この印刷物は再生紙を使用しています



目 次

目 次

表リスト

図リスト

1. まえがき	1-1
1.1 委託事業の目的	1-1
1.2 委託事業の内容	1-1
1.3 参考文献	1-2
2. 気相中における気体状 Ru の化学的・物理的変化挙動の把握	2-1
2.1 概要	2-1
2.2 試験	2-2
2.2.1 試験装置	2-2
2.2.2 試験条件	2-7
2.2.3 試験方法	2-11
2.2.4 試験データの解析手法	2-11
2.3 試験結果	2-12
2.3.1 予備試験	2-12
2.3.1.1 試験装置由来ノイズレベルの評価	2-12
2.3.1.2 RuO ₄ 及び NO ₂ の検量線の作成	2-13
2.3.1.3 封入操作時（経路溶断時）の検体ガス挙動の評価	2-17
2.3.2 Ru 気相反応試験結果	2-18
2.3.2.1 Exp. 1 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/500, 150 °C) 及び Exp. 9 試験結果	2-18
2.3.2.2 Exp. 2 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/2700, 150 °C) 及び Exp. 10 試験結果	2-25
2.3.2.3 Exp. 3 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/15,000, 150 °C) 及び Exp. 11 試験結果	2-31
2.3.2.4 Exp. 4 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/540/2700, 150 °C) 及び Exp. 12 試験結果	2-37
2.3.2.5 Exp. 5 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/540/15,000, 150 °C) 及び Exp. 13 試験結果	2-44
2.3.2.6 Exp. 6 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/3,000/15,000, 150 °C) 及び Exp. 14 試験結果	2-50
2.3.2.7 Exp. 7 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/500, 130 °C) 及び Exp. 15 試験結果	2-56
2.3.2.8 Exp. 8 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/500, 180 °C) 及び Exp. 16 試験結果	2-62
2.4 考察	2-68
2.4.1 各試験における反応速度定数の比較	2-68
2.4.2 反応機構の推定（気相中）	2-69
2.4.3 反応機構の推定（還元剤との反応）	2-70
2.4.4 反応機構の推定（ガラス表面との反応）	2-70

2.4.5	光照射による RuO_4 減少反応への影響	2-71
2.4.6	アレニウスプロット (Exp. 1, Exp. 7, Exp. 8)	2-71
2.5	結言	2-72
2.6	参考文献	2-74
3.	気相中における気体状 Ru 及び難揮発性元素の蒸気凝縮等に伴う移行挙動の把握	3-1
3.1	概要	3-1
3.2	気体状 Ru 等の蒸気凝に伴う移行挙動の把握	3-2
3.2.1	概要	3-2
3.2.2	試験	3-2
3.2.2.1	試験条件の設定	3-2
3.2.2.2	試験装置	3-4
3.2.2.3	試験方法	3-8
3.2.3	試験結果	3-10
3.2.3.1	CLPF-1 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/100/500$)	3-10
3.2.3.2	CLPF-2 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/100/2250$)	3-14
3.2.3.3	CLPF-3 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/100/10000$)	3-18
3.2.3.4	CLPF-4 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/450/2250$)	3-21
3.2.3.5	CLPF-5 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/450/10,000$)	3-24
3.2.3.6	CLPF-6 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/2000/10,000$)	3-27
3.2.3.7	CLPF-7 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1.5/150/750$) 同一組成・蒸気量変化試験	3-30
3.2.3.8	CLPF-8 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 2/200/1,000$) 同一組成・蒸気量変化試験	3-33
3.2.3.9	CLPF-9 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/40,000/2,000,000$)	3-37
3.2.3.10	硝酸含有水蒸気を用いた反応管内温度測定試験	3-40
3.2.3.11	結果まとめ	3-41
3.2.4	考察	3-42
3.2.4.1	Ru に対する H_2O モル比が LPF に与える影響	3-42
3.2.4.2	Ru に対する HNO_3 モル比が LPF に与える影響	3-43
3.2.4.3	硝酸含有水蒸気の供給速度が LPF に与える影響	3-44
3.2.4.4	気相中における RuO_2 エアロゾルの生成	3-47
3.2.4.5	凝縮液に対する RuO_4 の化学吸収反応の推定	3-48
3.2.5	本項の総括	3-48
3.2.6	参考文献	3-49
3.3	Ru 気相部移行試験装置内の熱流動解析	3-50
3.3.1	はじめに	3-50
3.3.2	試験条件の分析	3-50
3.3.3	解析条件	3-52

3.3.4 予備解析	3-53
3.3.5 各試験ケースの解析結果	3-54
3.3.6 試験データの整理	3-58
3.4 気体状 Ru 及び難揮発性元素のスプレーに伴う移行挙動の把握	3-61
3.4.1 概要	3-61
3.4.2 試験装置	3-62
3.4.3 模擬廃液	3-65
3.4.4 性能試験	3-67
3.4.4.1 拡散ドライヤー性能試験	3-67
3.4.4.2 スプレーノズル性能試験	3-70
3.4.5 スプレー効果試験	3-72
3.4.6 参考文献	3-87
3.5 本章のまとめ	3-89
4. 外部専門家のレビュー	4-1
5. まとめ	5-1

表リスト

表 2-1	Ru 気相反応試験の試験条件 (モル比)	2-8
表 2-2	詳細試験条件および試験時パラメーター一覧 (Exp. 1 ~ Exp. 8)	2-9
表 2-3	詳細試験条件および試験時パラメーター一覧 (Exp. 9 ~ Exp. 16)	2-10
表 2-4	RuO ₄ 検量線試験条件	2-14
表 2-5	Exp. 1 試験条件及び試験結果比較表	2-23
表 2-6	Exp. 2 試験条件及び試験結果比較表	2-29
表 2-7	Exp. 3 試験条件及び試験結果比較表	2-35
表 2-8	Exp. 4 試験条件及び試験結果比較表	2-42
表 2-9	Exp. 5 試験条件及び試験結果比較表	2-48
表 2-10	Exp. 6 試験条件及び試験結果比較表	2-54
表 2-11	Exp. 7 試験条件及び試験結果比較表	2-60
表 2-12	Exp. 8 試験条件及び試験結果比較表	2-66
表 2-13	Ru 気相反応試験の試験条件 (モル比) と RuO ₄ 減少反応の 反応速度定数の比較	2-68
表 2-14	Ru 気相反応試験の試験条件 (モル比) と RuO ₄ 減少反応の反応速度の比較	2-69
表 3.2-1	蒸気組成試験条件 (CLPF-1 - CLPF-6)	3-3

表 3.2-2	CLPF 試験条件一覧	3-4
表 3.2-3	各 CLPF 試験における装置運用パラメーター一覧	3-9
表 3.2-4	CLPF-1 試験結果一覧	3-11
表 3.2-5	CLPF-2 試験結果一覧	3-15
表 3.2-6	CLPF-3 試験結果一覧	3-19
表 3.2-7	CLPF-4 試験結果一覧	3-22
表 3.2-8	CLPF-5 試験結果一覧	3-25
表 3.2-9	CLPF-6 試験結果一覧	3-28
表 3.2-10	CLPF-7 試験結果一覧	3-31
表 3.2-11	CLPF-8 試験結果一覧	3-34
表 3.2-12	CLPF-9 試験結果一覧	3-38
表 3.2-13	CLPF 試験結果まとめ	3-41
表 3.2-14	各 CLPF 試験における RuO ₂ エアロゾル生成割合	3-47
表 3.3-1	データ整理結果	3-59
表 3.4-1	模擬廃液の組成	3-65
表 3.4-2	蒸気除去率及び Ru 等元素の放出割合	3-70
表 3.4-3	各スプレーノズルのザウター平均粒子径及び測定位置	3-71
表 3.4-4	試験条件(1/2)	3-74
表 3.4-5	試験条件(2/2)	3-75
表 4-1	再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会の委員構成	4-1

図リスト

図 2-1	気相 Ru 反応試験装置の概略図	2-2
図 2-2	気体 RuO ₄ 発生器の外観図	2-3
図 2-3	蒸発缶の外観	2-4
図 2-4	蒸気発生器の外観	2-4
図 2-5	ガス混合器の外観	2-5
図 2-6	フローセル溶断前外観	2-5
図 2-7	フローセル溶断後外観	2-5
図 2-8	ガラス配管加工時の様子	2-6
図 2-9	ガラス配管溶断予定部の構造	2-6
図 2-10	フローセルおよびプローブの設置時の外観	2-6
図 2-11	恒温槽内部の外観	2-7
図 2-12	蒸気供給なし・恒温槽加温なしの際の A306 経時変化	2-13
図 2-13	蒸気供給あり・恒温槽加温ありの際の A306 経時変化	2-13

図 2-14	RuO ₄ キャリアガス流速と UV 吸収スペクトルの関係	2-14
図 2-15	RuO ₄ キャリアガス流速と吸光度(306 nm)の関係	2-15
図 2-16	RuO ₄ キャリアガス流速と Ru 供給量(ppm)の関係	2-15
図 2-17	RuO ₄ キャリアガス流速と Ru 供給速度(mol/min)の関係	2-15
図 2-18	吸光度 (A306) と Ru 供給速度の関係(流速 0.3 NL/min)	2-16
図 2-19	各供給濃度における NO ₂ の UV 吸収スペクトル	2-16
図 2-20	NO ₂ 濃度と 400 nm における吸光度の関係	2-17
図 2-21	リーク試験 NO ₂ 減少速度評価	2-17
図 2-22	Exp. 1 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/500) UV 吸収スペクトル経時変化	2-19
図 2-23	Exp. 1 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/500) 吸光度経時変化	2-19
図 2-24	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 1, 0 sec)	2-20
図 2-25	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 1, 1800 sec)	2-20
図 2-26	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 1, 3600 sec)	2-20
図 2-27	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 1, 5400 sec)	2-21
図 2-28	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 1, 7200 sec)	2-21
図 2-29	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 1, 9000 sec)	2-21
図 2-30	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm) 及び NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化(Exp. 1) ·	2-22
図 2-31	RuO ₄ 減少反応の速度定数の算出(Exp. 1)	2-22
図 2-32	Exp. 1 及び Exp. 9 の NO ₂ 生成挙動の比較	2-24
図 2-33	Exp. 2 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/2700) UV 吸収スペクトル経時変化	2-25
図 2-34	Exp. 2 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/2700) 吸光度経時変化	2-26
図 2-35	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 2, 0 sec)	2-26
図 2-36	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 2, 1800 sec)	2-26
図 2-37	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 2, 3600 sec)	2-27
図 2-38	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 2, 5400 sec)	2-27
図 2-39	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 2, 7200 sec)	2-27
図 2-40	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm) 及び NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化(Exp. 2) ·	2-28
図 2-41	RuO ₄ 減少反応の速度定数の算出(Exp. 2)	2-28
図 2-42	Exp. 2 及び Exp. 10 の NO ₂ 生成挙動の比較	2-30
図 2-43	Exp. 3 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/15,000) UV 吸収スペクトル経時変化	2-31
図 2-44	Exp. 3 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/15,000) 吸光度経時変化	2-32
図 2-45	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 3, 0 sec)	2-32
図 2-46	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 3, 1800 sec)	2-32
図 2-47	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 3, 3600 sec)	2-33
図 2-48	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 3, 5400 sec)	2-33
図 2-49	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 3, 7200 sec)	2-33
図 2-50	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm) 及び NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化(Exp. 3) ·	2-34

図 2-51	RuO ₄ 減少反応の速度定数の算出(Exp. 3)	2-34
図 2-52	Exp. 3 および Exp. 11 の NO ₂ 生成挙動の比較	2-36
図 2-53	Exp. 4 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/540/2700) UV 吸収スペクトル経時変化	2-38
図 2-54	Exp. 4 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/540/2700) 吸光度経時変化	2-38
図 2-55	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 4, 0 sec)	2-38
図 2-56	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 4, 1800 sec)	2-39
図 2-57	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 4, 3600 sec)	2-39
図 2-58	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 4, 5400 sec)	2-39
図 2-59	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 4, 7200 sec)	2-40
図 2-60	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm) 及び NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化(Exp. 4) ·	2-40
図 2-61	RuO ₄ 減少反応の速度定数の算出(Exp. 4)	2-40
図 2-62	RuO ₄ の減少反応が二次反応であると仮定した反応速度定数の算出 (Exp. 4)	2-41
図 2-63	Exp. 4 および Exp. 12 の NO ₂ 生成挙動の比較	2-43
図 2-64	Exp. 5 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/540/15,000, 150 °C) UV 吸収スペクトル経時変化	2-44
図 2-65	Exp. 5 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/540/15,000) 吸光度経時変化	2-45
図 2-66	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 5, 0 sec)	2-45
図 2-67	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 5, 1800 sec)	2-45
図 2-68	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 5, 3600 sec)	2-46
図 2-69	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 5, 5400 sec)	2-46
図 2-70	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 5, 7000 sec)	2-46
図 2-71	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm) 及び NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化(Exp. 5) ·	2-47
図 2-72	RuO ₄ 減少反応の速度定数の算出(Exp. 5)	2-47
図 2-73	Exp. 5 及び Exp. 13 の NO ₂ 生成挙動の比較	2-49
図 2-74	Exp. 6 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/3000/15,000, 150 °C) UV 吸収スペクトル経時変化	2-51
図 2-75	Exp. 6 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/3000/15,000, 150 °C) 吸光度経時変化	2-51
図 2-76	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 6, 0 sec)	2-51
図 2-77	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 6, 1800 sec)	2-52
図 2-78	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 6, 3600 sec)	2-52
図 2-79	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 6, 5400 sec)	2-52
図 2-80	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 6, 7000 sec)	2-53
図 2-81	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm) 及び NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化(Exp. 6)	2-53
図 2-82	RuO ₄ 減少反応の速度定数の算出(Exp. 6)	2-53
図 2-83	Exp. 6 及び Exp. 14 の NO ₂ 生成挙動の比較	2-55
図 2-84	Exp. 7 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/500, 130 °C) UV 吸収スペクトル経時変化··	2-56
図 2-85	Exp. 7 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/500, 130 °C) 吸光度経時変化	2-57
図 2-86	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 7, 0 sec)	2-57
図 2-87	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 7, 1800 sec)	2-57

図 2-88	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 7, 3600 sec)	2-58
図 2-89	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 7, 5400 sec)	2-58
図 2-90	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 7, 7200 sec)	2-58
図 2-91	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm) 及び NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化(Exp. 7) ·	2-59
図 2-92	RuO ₄ 減少反応の速度定数の算出(Exp. 7)	2-59
図 2-93	Exp. 7 及び Exp. 15 の NO ₂ 生成挙動の比較	2-61
図 2-94	Exp. 8 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/500, 180 °C) UV 吸収スペクトル経時変化··	2-62
図 2-95	Exp. 8 (Ru/HNO ₃ /H ₂ O = 1/100/500, 180 °C 吸光度経時変化	2-63
図 2-96	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 8, 0 sec)	2-63
図 2-97	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 8, 1800 sec)	2-63
図 2-98	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 8, 3600 sec)	2-64
図 2-99	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 8, 5400 sec)	2-64
図 2-100	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 8, 6825 sec)	2-64
図 2-101	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm) 及び NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化(Exp. 8) ·	2-65
図 2-102	RuO ₄ 減少反応の速度定数の算出(Exp. 8)	2-65
図 2-103	Exp. 8 および Exp. 16 の NO ₂ 生成挙動の比較	2-67
図 2-104	RuO ₄ の再酸化反応機構の作業仮説	2-69
図 2-105	還元剤が存在する場合の反応機構 (作業仮説)	2-70
図 2-106	ガラス表面シラノール基と RuO ₄ の反応 (作業仮説)	2-71
図 2-107	Exp.1、7、8 アレニウスプロット結果	2-72
図 2-108	本試験中で想定される硝酸含有水蒸気中の RuO ₄ の化学形変化挙動の 作業仮説	2-73
図 3.2-1	Ru 気相部移行試験装置の概略図	3-4
図 3.2-2	蒸気発生器の外観	3-5
図 3.2-3	蒸気発生器の内部構造	3-5
図 3.2-4	反応管概略図	3-6
図 3.2-5	試験時の反応管全体外観	3-6
図 3.2-6	熱電対を設置した際の反応管の外観	3-7
図 3.2-7	Ru 等回収部の外観	3-7
図 3.2-8	反応管内凝縮液量分布(CLPF-1)	3-12
図 3.2-9	反応管内 Ru 分布(CLPF-1)	3-12
図 3.2-10	凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-1)	3-12
図 3.2-11	硝酸水溶液の UV 吸収スペクトル	3-13
図 3.2-12	反応管内凝縮液量および酸濃度分布(CLPF-2)	3-16
図 3.2-13	反応管内 Ru 分布(CLPF-2)	3-16
図 3.2-14	凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-2)	3-16
図 3.2-15	反応管洗浄液の UV 吸収スペクトル (CLPF-2)	3-17

図 3.2-16	ガラスフィルタ Ru 溶出液処理液の UV 吸収スペクトル (CLPF-2)	3-17
図 3.2-17	反応管内凝縮液量および酸濃度分布(CLPF-3)	3-20
図 3.2-18	反応管内 Ru 分布(CLPF-3)	3-20
図 3.2-19	凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-3)	3-20
図 3.2-20	反応管内凝縮液量および酸濃度分布(CLPF-4)	3-23
図 3.2-21	反応管内 Ru 分布(CLPF-4)	3-23
図 3.2-22	凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-4)	3-23
図 3.2-23	反応管内凝縮液量および酸濃度分布(CLPF-5)	3-26
図 3.2-24	反応管内 Ru 分布(CLPF-5)	3-26
図 3.2-25	凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-5)	3-26
図 3.2-26	反応管内凝縮液量および酸濃度分布(CLPF-6)	3-29
図 3.2-27	反応管内 Ru 分布(CLPF-6)	3-29
図 3.2-28	凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-6)	3-29
図 3.2-29	反応管内凝縮液量および酸濃度分布(CLPF-7)	3-32
図 3.2-30	反応管内 Ru 分布(CLPF-7)	3-32
図 3.2-31	凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-7)	3-32
図 3.2-32	反応管内凝縮液量および酸濃度分布(CLPF-8)	3-35
図 3.2-33	反応管内 Ru 分布(CLPF-8)	3-35
図 3.2-34	凝縮液及び硝酸洗浄液の UV 吸収スペクトル (CLPF-8)	3-35
図 3.2-35	ガラスフィルタ Ru 溶出液処理液の UV 吸収スペクトル (CLPF-8)	3-36
図 3.2-36	凝縮液沈殿物の Ru 溶出液処理液の UV 吸収スペクトル (CLPF-8)	3-36
図 3.2-37	反応管内凝縮液量分布(CLPF-9)	3-39
図 3.2-38	反応管内 Ru 分布(CLPF-9)	3-39
図 3.2-39	凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-9)	3-39
図 3.2-40	反応管内温度分布評価試験結果	3-40
図 3.2-41	Ru に対する H ₂ O のモル比と LPF の関係	3-42
図 3.2-42	CLPF1,2,3 の凝縮液分布の比較	3-42
図 3.2-43	供給硝酸濃度と LPF の関係	3-43
図 3.2-44	供給硝酸濃度と反応管内 Ru 分布の関係	3-43
図 3.2-45	蒸気供給速度（同一硝酸濃度）と LPF の関係	3-44
図 3.2-46	蒸気供給速度と反応管内 Ru 分布の関係	3-45
図 3.2-47	凝縮液回収率の比較(CLPF-1,4,6,9)	3-45
図 3.2-48	硝酸溶液中に回収された Ru の分布(CLPF-1,4,6,9)	3-45
図 3.2-49	蒸気供給速度と LPF の関係（同一 Ru/HNO ₃ /H ₂ O モル比）	3-46
図 3.2-50	蒸気供給速度と反応管内 Ru 分布の関係（同一 Ru/HNO ₃ /H ₂ O モル比） ..	3-46
図 3.2-51	CLPF-1, 7, 8 の凝縮液分布	3-47
図 3.2-52	蒸気凝縮系における Ru の移行メカニズム(作業仮説)	3-49

図 3.3-1	硝酸水溶液の硝酸濃度に依存した沸点の上昇	3-51
図 3.3-2	硝酸供給速度と飽和温度との関係	3-51
図 3.3-3	MELCOR による実験体系のモデル化	3-53
図 3.3-4	予備解析での凝縮液の模擬結果	3-54
図 3.3-5	予備解析での気相部温度の模擬結果	3-54
図 3.3-6	CLPF-3 の解析結果	3-55
図 3.3-7	CLPF-4 の解析結果	3-55
図 3.3-8	CLPF-5 の解析結果	3-56
図 3.3-9	CLPF-6 の解析結果	3-56
図 3.3-10	CLPF-8 の解析結果	3-57
図 3.3-11	CLPF-9 の解析結果	3-57
図 3.3-12	凝縮速度と Ru 移行速度との関係	3-58
図 3.4-1	スプレー効果試験装置及び Ru 等元素放出挙動試験装置の写真	3-62
図 3.4-2	スプレー効果試験装置及び Ru 等元素放出挙動試験装置の模式図	3-63
図 3.4-3	スプレーブースの模式図	3-64
図 3.4-4	模擬廃液調製のフロー	3-66
図 3.4-5	拡散ドライヤー性能試験時の試験装置	3-68
図 3.4-6	拡散ドライヤーの写真	3-68
図 3.4-7	拡散ドライヤーの模式図	3-69
図 3.4-8	スプレーノズル性能試験時の試験装置	3-71
図 3.4-9	各スプレーノズルの粒子径分布	3-71
図 3.4-10	Ru 及び Nd の DF に対するスプレーブース内滞留時間の影響 (No.1~5)	3-79
図 3.4-11	HTU に対するガス流量の影響 (No.1~5)	3-80
図 3.4-12	Ru 及び Nd の DF に対する同伴蒸気凝縮の影響 (No.1~9)	3-81
図 3.4-13	HTU に対する同伴蒸気凝縮の影響 (No.1~9, 12)	3-82
図 3.4-14	各元素の DF に対するスプレー液組成の影響 (No.1, 10, 11)	3-83
図 3.4-15	HTU に対するスプレー液組成の影響 (No.1~12)	3-83
図 3.4-16	Ru 及び Nd の DF に対するザウター平均粒子径の影響 (No.1, 13, 14)	3-84
図 3.4-17	HTU に対する気液接触面積の影響 (No.1, 13, 14)	3-84
図 3.4-18	Ru 及び Nd の DF に対するガス温度の影響 (スプレー液のザウター平均粒子径 457 μm) (No.1, 15, 18)	3-86
図 3.4-19	Ru 及び Nd の DF に対するガス温度の影響 (スプレー液のザウター平均粒子径 200 μm) (No.13, 16, 19)	3-86
図 3.4-20	Ru 及び Nd の DF に対するガス温度の影響 (スプレー液のザウター平均粒子径 76.9 μm) (No.14, 17, 20)	3-87
図 3.4-21	HTU に対するガス温度の影響 (No.1, 13~20)	3-87

1. まえがき

本事業報告書は、「平成28年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業」の成果をまとめたものである。

1.1 委託事業の目的

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

一方、同運用ガイドではリスク評価に関する原子力規制委員会の確認項目として、事業者が採用した評価手法及びその技術的根拠等を確認するとしており、規制当局はこれらの確認の際に必要なと考えられるリスク評価に係る技術的知見を整備しておく必要がある。本事業では、使用済燃料の再処理の事業に関する規則において重大事故（設計上定める条件より厳しい条件の下において発生する事故）の一つとして取り上げられている「液体状の放射性廃棄物を冷却する機能が喪失した場合に発生する蒸発乾固」を対象に、高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでの過程で発生が想定される気体状ルテニウム(Ru)等の移行挙動に係る試験データを取得し、再処理施設のリスク評価に係る技術的知見を整備することを目的とする。

本年度は、気体状 Ru の化学形変化挙動の把握を目的とした Ru 気相反応試験、蒸気凝縮に伴う気体状 Ru の移行挙動の把握を目的とした凝縮試験及びスプレーによる気体状 Ru 及び難揮発性元素エアロゾルの放出抑制効果の把握を目的としたスプレー試験を実施した。

1.2 委託事業の内容

(1) 気相中における気体状 Ru の化学的・物理的変化挙動の把握

高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでに生成される気体状(揮発性)Ru は、一般的には RuO_4 と想定されている。しかしながら、既往の研究¹⁾¹⁾によれば、 RuO_4 は気相条件に応じて、気相中においてエアロゾル状の RuO_2 へ変化することや、固体状の RuO_2 として経路表面へ沈着することが報告されている。また、硝酸含有水蒸気中では RuO_4 とは別の気体状 Ru に変化する可能性も示唆されている。本試験では気体状 Ru の気相中における化学的・物理的変化(気体状 Ru が固体状に変化すること等)挙動を把握するため、 RuO_4 試料を用いて、蒸発乾固事故時に生じる気相中における気体状 Ru の化学形態の推定及び化学的变化に係る反応速度定数の導出等を行った。ここでは実際の施設内気相中での気体状 Ru 化合物の挙動を評価するために、発生気体の状態のみでなく、蒸発乾固事故中の施設内の移行経路内に存在しうる広範な気相条件について試験を実施し、データを取得する RuO_4 の気相反応について、試験パラメータ（温度、水蒸気濃度、硝酸濃度、Ru 濃度など）を広範に設定した試験を行い、 RuO_4 の化学的・物理的变化に関するデ

ータを取得した。具体的には、気相組成及び温度を一定条件に制御可能な装置を用い、気相組成、装置内温度、装置内滞留時間等を変化させることで、気相中での気体状 Ru の化学的・物理的変化に関する試験データを取得した。但し、本試験の条件においては水蒸気の凝縮は発生させないものとした。

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

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

1) 気体状 Ru の蒸気凝縮に伴う移行挙動の把握

連続(流通)式の試験装置を用い、気体状 Ru の移行経路を蒸気凝縮が生じる温度に設定するとともに、気相組成等を変化させることで、移行経路中での蒸気凝縮が与える気体状 Ru の移行挙動への影響を評価した。試料は RuO_4 とし、気相組成は、沸騰初期から蒸発乾固に至る広い範囲を対象として Ru の挙動を把握できるよう設定した。

2) スプレーによる Ru 等元素の放出抑制効果の把握

スプレーによる放出抑制効果(水蒸気の凝縮による沈着効果等による)を確認するため、気相中に存在する Ru 等元素に対して直接スプレー液を噴き付けることにより放出抑制効果を確認する試験を実施した。ここでは、Ru 等元素を含む気相をスプレー効果試験装置へ導入し、Ru 等元素の放出抑制効果を確認した。本試験のパラメータとしては、公開文献を参考としてスプレー液の種類（水酸化ナトリウム等）やスプレー液供給流量等を適切に選択した。本試験は、高レベル濃縮廃液の模擬廃液を沸騰させることにより発生する Ru 等元素を含む水蒸気を気相(Ru 等元素を含む気相)として使用したが、一部の試験では 1.2 (1)及び 1.2 (2) 1)の試験において使用した硝酸含有水蒸気と気体状の RuO_4 の混合気体を気相として使用した。

1.3 参考文献

- 1-1) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ、「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書」（2014）。

2. 気相中における気体状 Ru の化学的・物理的変化挙動の把握

2.1. 概要

使用済み核燃料の再処理施設内には使用済み核燃料に由来する様々な放射性物質が存在し、特に溶液状の放射性物質は高レベル濃縮廃液貯槽内の廃液 (High Active Liquid Waste: 以下「HALW」という。) 中に集中して存在している²⁻¹⁾。HALW 中に含まれる放射性物質から崩壊熱が生じるため、再処理施設では昇温防止のために貯槽内の HALW を常に冷却しているが、何らかの原因によってこの冷却機能が長期間に渡って喪失した場合には、HALW の蒸発・乾固が生じ、廃液中の放射性物質の放出が引き起こされる可能性がある^{2-2),2-3)}。このような事故事象は、「使用済み燃料の再処理の事業に関する規則」において、「使用済み燃料から分離された物であって液体状のもの又は液体状の放射性廃棄物を冷却する機能が喪失した場合にセル内において発生する蒸発乾固」(以下、「蒸発乾固事故」という。) として重大事故の 1 つに定義されている。

蒸発乾固事故については、Philippe らの研究があり²⁻⁴⁾、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 (以下、「原子力機構」という。) においても本事象を模擬した実廃液の加熱試験を行い、HALW の蒸発と乾固に伴う放射性物質の気相への移行割合を評価している²⁻⁵⁾。これらの試験結果において、Ru は他の元素よりも高い割合で放出されているが、この原因は HALW 中の Ru が揮発性の化合物を形成するためであると考察されている。比較的安定な Ru の放射性同位体としては、¹⁰⁶Ru (半減期 373.59 日) 及び ¹⁰³Ru (半減期 39.26 日) が知られており、蒸発乾固事故時における放射性物質の施設外への放出量を評価する上で重要な元素となる。

原子炉のシビアアクシデント研究においても、Ru は燃料が過加熱された際に生じる準揮発性物質として知られている²⁻⁶⁾。既知の揮発性 Ru 化合物としては四酸化ルテニウム (RuO₄) が知られており、金属 Ru が空気中で加熱されて生じる主な揮発性 Ru 化合物は RuO₄ であるとの報告がある²⁻⁷⁾。

一方で、RuO₄ は反応性に富む物質であることから、高レベル濃縮廃液のガラス固化における煅焼プロセスに関する研究^{2-8),2-9)}や、既往の蒸発乾固事故に関する研究^{2-5),2-10)}では、RuO₄ の他に気体状ニトロシルルテニウム化合物 (RuNO(g)) が生じているとの考察がある。

蒸発乾固事故時の気体状 Ru の化学種を同定する試みとしては、硝酸ニトロシル Ru を濃硝酸に溶解させた後に乾燥させた試料を、質量分析装置内で加熱する試験において、RuO₄ に相当する質量数のイオンが観測されたとの報告がある²⁻¹¹⁾。

原子力機構では、蒸発乾固事故における揮発性 Ru 化合物の移行挙動に関する試験として、“Ru 気相部移行試験”を行ってきた²⁻¹²⁾。この試験は再処理施設内における Ru の移行経路を模擬したガラス配管へ、揮発性 Ru 化合物として RuO₄ を供給し、窒素雰囲気、水蒸気雰囲気、硝酸含有水蒸気雰囲気下での Ru の移行挙動を評価したものである。この報告では、150 °C 条件では窒素雰囲気下や水蒸気雰囲気下では気体状の RuO₄ は速やかに固体状の RuO₂ まで分解されるが、硝酸含有水蒸気雰囲気下においては、気体状のまま試験装置内を移行することから、硝酸若しくは NO_x と RuO₄ が反応することで RuNO (g) が生成し移行している可能性を指摘している。しかしながら、既往の報告では硝酸含有水蒸気中の気体状 Ru を同定したものは無く、あくまでも存在の

可能性を示唆するに留めているに過ぎない。

このような状況を踏まえ、蒸発乾固事故で生じる放射性物質の移行挙動を評価する上では、気体状 Ru の化学形変化・物理形変化の挙動を明らかにすることが重要であると考えられる。本研究においては、実際の施設内気相中での気体状 Ru の挙動を評価するために、発生気体の状態のみでなく、蒸発乾固事故中の施設内の移行経路内に存在しうる広範な気相条件について試験を実施し、データを取得する RuO₄ の気相反応について、試験パラメータ（温度、水蒸気濃度、硝酸濃度、Ru 濃度など）を広範に設定した試験を行い、RuO₄ の化学的・物理的变化に関するデータを取得した。具体的には、気相組成及び温度を一定条件に制御可能な装置を用い、気相組成、装置内温度、装置内滞留時間等を変化させることで、気相中での気体状 Ru の化学的・物理的变化に関する試験データを取得した。

2.2. 試験

2.2.1. 試験装置

様々な気相条件における RuO₄ の化学形変化挙動を観察するため、「Ru 気相反応試験装置」を作製した（図 2-1）。本装置は主に次の7部から構成される回分式反応器である：①気体 RuO₄ 発生器、②蒸気発生器、③ガス混合器、④フローセル、⑤UV 分光器、⑥恒温槽、⑦Ru 回収部。気体 RuO₄ 発生器及び蒸気発生器から供給された気体 RuO₄ 及び硝酸含有水蒸気は、ガス混合部で混合され検体ガスとした後に、恒温槽内にあるフローセルへ供給される。ガラス配管を溶解し、検体ガスをフローセル内に閉じ込めた後、UV 分光器による分析を行う仕様である。下記に各部位の詳細な仕様を示す。

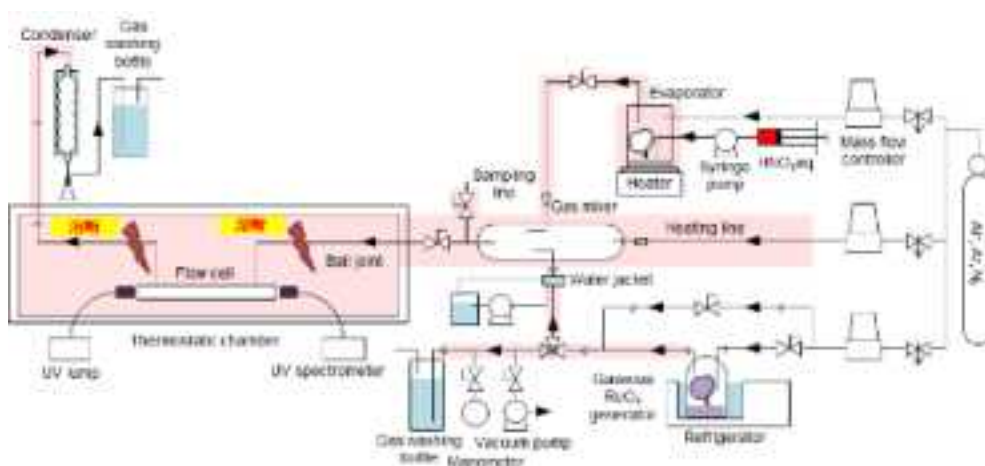


図 2-1 気相 Ru 反応試験装置の概略図

(1) 気体 RuO_4 発生器

本試験では、気体状 Ru を一定速度で供給することが求められる。代表的な気体状 Ru として RuO_4 を用い、既往の研究²⁻⁷⁾を参考に、気体 RuO_4 発生器を製作した (図 2-2)。本装置は冷却器、マスフローコントローラー、圧縮空気ポンプ、ガラス製容器から構成される。気体 RuO_4 の発生は固体 RuO_4 (RARE METALLIC 社製) を $-10\text{ }^\circ\text{C}$ で保温し、昇華させることで行った。発生した気体 RuO_4 は掃気ガス (乾燥空気) にてガス混合器へ供給される。気体 RuO_4 の発生を安定化させるため、 Ru 気相反応試験装置の内圧はゲージ圧がゼロとなるように吸引ポンプを用いて制御した。



図 2-2 気体 RuO_4 発生器の外観図

①発生器外観、②固体 RuO_4 底面、③固体 RuO_4 上面

(2) 蒸気発生器

蒸発乾固事故時には、気体状 Ru と共に硝酸含有水蒸気はその組成を変化させながら発生すると考えられている。事故時に想定される気相条件を模擬した試験を行うためには、任意の組成の硝酸含有水蒸気を試験装置へ供給する必要がある。そこで本試験では、シリンジポンプと蒸発缶からなる蒸気発生器を製作し試験に用いた (図 2-3、図 2-4)。シリンジに任意の濃度の硝酸水溶液を入れ、シリンジポンプを用いて $250\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱された蒸発缶へ供給する。硝酸水溶液が瞬時に蒸発するに十分な固液接触面積を得るため、蒸発缶の内部には充填剤としてステンレス製のボールチェーンが収められている。供給された硝酸水溶液は蒸発缶へ供給された時点で瞬時に蒸発することから、液相中と同じ濃度の硝酸含有水蒸気がガス混合器へ供給される仕様である。脈流を抑えるため、硝酸水溶液の供給配管の先端を蒸発缶の内壁に接触させ、液滴の生成を抑制しながら蒸発缶へ送液する構造としている。また、万が一硝酸水溶液に不溶性のコンタミネーションが生じていた場合でも、発生する硝酸含有水蒸気に影響が出ないよう、シリンジの先端には PTFE 製のメンブレンフィルター ($0.2\text{ }\mu\text{m}$) が設置されている。



図 2-3 蒸発缶の外観



図 2-4 蒸気発生器の外観

(3) ガス混合器

(1) で生成した気体 RuO_4 と (2) で得られた硝酸含有水蒸気は、ガラス製のガス混合器で混合され検体ガスとした後に、恒温槽内にあるフローセルへ供給される (図 2-5)。また、気体 RuO_4 発生器からガス混合器に至る経路中に、気体 RuO_4 のみをサンプリングするための配管を設けており、ここから気体 RuO_4 をガス吸収液 (1.0 mol/L NaOH 水溶液) 中にサンプリングし濃度変化を測定することで、 RuO_4 ガスの発生速度を評価した。



図 2-5 ガス混合器の外観

(4) フローセル

本試験では石英窓を有するフローセルを用いて試験を行った。UV 分光器による測定時には、フローセルの前後のガラス配管を、ガスバーナーを用いて溶断することで、セル内の検体ガスの封入を行った。フローセルを固定する治具は THORLABS 社製の光学レールとアクセサリ類を用い、高温に耐えない樹脂製の部品を金属製のものに変更して試験に使用した。試験前及び溶断後のフローセルの外観を図 2-6 及び図 2-7 に示す。また、溶断操作を迅速に行うため、試験前に配管の一部を引き伸ばす加工を行い、溶断時には細くなった部分をガスバーナーで加熱し溶断を行った(図 2-8、図 2-9)。



図 2-6 フローセル溶断前外観



図 2-7 フローセル溶断後外観



図 2-8 ガラス配管加工時の様子



図 2-9 ガラス配管溶断予定部の構造

(5) UV 分光器

UV 分光器としては USB2000+ (Ocean Optics 社製) 、光源として DH-2000 (Ocean Optics 社製) を用いた。投光分/受光部のプローブとセルの距離が変化しないよう、コリメートレンズ部を光学レーンに固定する仕様とした (図 2-10)。プローブには 150 °C 以上の高温に耐えるものを使用した。



図 2-10 フローセル及びプローブの設置時の外観

(6) 恒温槽

本試験では様々な温度条件での気相中の RuO_4 の化学反応を評価することから、フローセル内の温度分布が生じないように制御することが求められる。そこで本試験では強制循環式のヒーターを有する恒温槽 (図 2-11) を用い一連の試験を実施している。恒温槽内には5つの熱電対が設けられており、これを用いて内部温度の分布を測定し、目的温度で安定するまでヒーター出力を調整する仕様である。



図 2-11 恒温槽内部の外観

(7) Ru 回収部

本試験では、Ru が試験装置から環境中へ放出されないよう、Ru 回収部を用いて Ru を回収している。恒温槽内のフローセルを経た検体ガスは、コンデンサ (リービッヒ冷却管) にて冷却され、凝縮液として水・硝酸、一部の Ru の除去がなされた後、300 mL の 1.0 mol/L NaOH 水溶液が入ったガス吸収瓶を経由する。Ru 回収部で供給 Ru の全量を回収することが可能である。

2.2.2. 試験条件

蒸発乾固事故時に想定される広範な気相条件を模擬する試験として、模擬廃液加熱試験²⁻¹³⁾を行った際に、最も Ru の放出速度が大であった時の気相条件を Exp. 1 とし、これが硝酸含有水蒸気で希釈された系を想定して、Exp. 2からExp. 6 とした表 2-1 に示す条件での試験 (6 試験、試験温度を 150 °C) を実施した。既往の研究²⁻¹⁴⁾によると、蒸発乾固事故時に発生しうる気相の最高温度が約 170 °C であり、硝酸含有水蒸気が凝縮しない温度が 30 °C であるから、この中間の 150 °C を中心に試験を実施することとした。それに加えて、Exp.1 と同じ気相条件 (Ru/HNO₃/H₂O モル比) を用い、試験温度をパラメータとした試験 (2 試験) を Exp. 7 (試験温度 130 °C) 及び Exp. 8 (試験温度 180 °C) とし、Exp. 1 から Exp. 8 の試験条件について、Ru を含まない、硝酸含有水

蒸気のみを用いた対照試験(8 試験)を Exp. 9～Exp. 16 として実施した。先行研究²⁻¹⁵⁾の RuO_4 の減少速度について、一次反応 ($\text{RuO}_4 \rightarrow \text{RuO}_2 + \text{O}_2$) を仮定した場合の反応速度定数 k は $k > 1.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ であったことから、最大で約 10% の RuO_4 の減少を見込み、試験時間はおおよそ 2 時間程度とした。

表 2-1 Ru 気相反応試験の試験条件 (モル比)

		Ru に対する H_2O のモル比		
		500	2700	15000
Ru に対する HNO_3 のモル比	100	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
	540	-※ ¹	Exp. 4	Exp. 5
	3000	-※ ¹	-※ ¹	Exp. 6

※¹ 蒸気中の硝酸濃度が共沸時の組成よりも高いため試験の対象外

具体的な試験条件及びセル内の各成分の濃度・絶対量等のパラメータは、表 2-2 及び表 2-3 に示す通りである。

表 2-2 詳細試験条件及び試験時パラメータ一覧 (Exp. 1 ~ Exp. 8)

試験パラメータ	単位	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8
試験温度	°C	150	150	150	150	150	150	130	180
Ru 供給速度 (目標値)	mol/min	1.600×10 ⁻⁶	1.600×10 ⁻⁶	3.200×10 ⁻⁷	1.600×10 ⁻⁶	3.200×10 ⁻⁷	3.200×10 ⁻⁷	1.600×10 ⁻⁶	1.600×10 ⁻⁶
Ru 供給速度 (目標値)	g/min	1.617×10 ⁻⁴	1.617×10 ⁻⁴	3.234×10 ⁻⁵	1.617×10 ⁻⁴	3.234×10 ⁻⁵	3.234×10 ⁻⁵	1.617×10 ⁻⁴	1.617×10 ⁻⁴
試験時 FIC-1 供給速度	NL/min	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キヤリアガス)	NL/min	0.1	0.1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.1	0.1
試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キヤリアガス)	NL/min	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
キヤリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	NL/min	0.300	0.300	0.220	0.220	0.220	0.220	0.300	0.300
キヤリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	Nm ³ /min	3.000×10 ⁻⁴	3.000×10 ⁻⁴	2.200×10 ⁻⁴	2.200×10 ⁻⁴	2.200×10 ⁻⁴	2.200×10 ⁻⁴	3.000×10 ⁻⁴	3.000×10 ⁻⁴
キヤリアガス (N ₂) 体積流量合計	L/min	0.465	0.465	0.341	0.341	0.341	0.341	0.443	0.498
キヤリアガス (N ₂) 体積流量合計	m ³ /min	4.648×10 ⁻⁴	4.648×10 ⁻⁴	3.409×10 ⁻⁴	3.409×10 ⁻⁴	3.409×10 ⁻⁴	3.409×10 ⁻⁴	4.429×10 ⁻⁴	4.978×10 ⁻⁴
Ru 供給濃度 (Nm ³ , 理想気体)	ppm, ml/Nm ³	1.195×10 ²	1.195×10 ²	3.258×10 ¹	1.629×10 ²	3.258×10 ¹	3.258×10 ¹	1.195×10 ²	1.195×10 ²
Ru 供給濃度 (温度考慮)	g/L	3.246×10 ⁻⁴	2.607×10 ⁻⁴	6.360×10 ⁻⁵	3.105×10 ⁻⁴	6.299×10 ⁻⁵	5.981×10 ⁻⁵	3.407×10 ⁻⁴	3.031×10 ⁻⁴
Ru 供給濃度 (温度考慮)	g/m ³	3.246×10 ⁻¹	2.607×10 ⁻¹	6.360×10 ⁻²	3.105×10 ⁻¹	6.299×10 ⁻²	5.981×10 ⁻²	3.407×10 ⁻¹	3.031×10 ⁻¹
Ru 供給濃度 (温度考慮)	mol/L	3.212×10 ⁻⁶	2.579×10 ⁻⁶	6.292×10 ⁻⁷	3.072×10 ⁻⁶	6.232×10 ⁻⁷	5.918×10 ⁻⁷	3.371×10 ⁻⁶	2.999×10 ⁻⁶
Ru 供給濃度 (温度考慮)	mol/m ³	3.212×10 ⁻³	2.579×10 ⁻³	6.292×10 ⁻⁴	3.072×10 ⁻³	6.232×10 ⁻⁴	5.918×10 ⁻⁴	3.371×10 ⁻³	2.999×10 ⁻³
Ru 供給濃度 (温度考慮, 理想気体)	ppm, ml/m ³	185.108	185.108	50.484	252.420	50.484	50.484	176.356	198.236
Ru ガス体積流量 (温度考慮, 理想気体)	L/min	5.552×10 ⁻⁵	5.552×10 ⁻⁵	1.110×10 ⁻⁵	5.552×10 ⁻⁵	1.110×10 ⁻⁵	1.110×10 ⁻⁵	5.290×10 ⁻⁵	5.946×10 ⁻⁵
HNO ₃ /Ru 設定値	mol/mol	100	100	100	540	540	3000	100	100
H ₂ O/Ru 設定値	mol/mol	500	2700	15000	2700	15000	15000	500	500
硝酸水溶液中 HNO ₃	mol%	16.67	3.57	0.66	16.67	3.47	16.67	16.67	16.67
供給硝酸水溶液 HNO ₃ 濃度	mol/L	8.22	1.94	0.37	8.22	1.94*	8.22	8.22	8.22
硝酸水溶液中 HNO ₃	wt%	41.19	11.45	2.33	41.19	11.17	41.19	41.19	41.19
HNO ₃ 供給速度	mol/min	1.600×10 ⁻⁴	1.600×10 ⁻⁴	3.200×10 ⁻⁵	8.640×10 ⁻⁴	1.728×10 ⁻⁴	9.600×10 ⁻⁴	1.600×10 ⁻⁴	1.600×10 ⁻⁴
HNO ₃ 供給速度	g/min	0.010	0.010	0.002	0.054	0.010	0.060	0.010	0.010
HNO ₃ 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	L/min	0.006	0.006	0.001	0.030	0.006	0.033	0.005	0.006
HNO ₃ 供給濃度 (検体ガス中)	mol/L	3.212×10 ⁻⁴	2.579×10 ⁻⁴	6.292×10 ⁻⁵	1.659×10 ⁻³	3.365×10 ⁻⁴	1.775×10 ⁻³	3.371×10 ⁻⁴	2.999×10 ⁻⁴
H ₂ O 供給速度	mol/min	8.000×10 ⁻⁴	4.320×10 ⁻³	4.800×10 ⁻³	4.320×10 ⁻³	4.800×10 ⁻³	8.000×10 ⁻³	8.000×10 ⁻⁴	8.000×10 ⁻⁴
H ₂ O 供給速度	g/min	0.014	0.078	0.086	0.078	0.086	0.086	0.014	0.014
H ₂ O 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	L/min	0.028	0.150	0.167	0.150	0.167	0.167	0.026	0.030
H ₂ O 供給濃度 (検体ガス中)	mol/L	0.002	0.007	0.009	0.008	0.009	0.009	0.002	0.001
硝酸水溶液供給速度	g/min	0.024	0.088	0.088	0.132	0.097	0.147	0.024	0.024
硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	g/cm ³	1.259	1.065	1.012	1.259	1.063	1.259	1.259	1.259
硝酸水溶液供給速度	ul/min	19.442	82.5	87.3	105.0	91.5	116.7	19.4	19.4
蒸気量 (理想気体換算)	L/min	0.033	0.155	0.168	0.180	0.173	0.200	0.032	0.036
検体ガス合計体積流量	L/min	0.498	0.620	0.509	0.521	0.513	0.541	0.475	0.534
検体ガス合計体積流量	m ³ /min	4.982×10 ⁻⁴	6.204×10 ⁻⁴	5.086×10 ⁻⁴	5.208×10 ⁻⁴	5.135×10 ⁻⁴	5.408×10 ⁻⁴	4.746×10 ⁻⁴	5.335×10 ⁻⁴
セル内径 (固定値)	cm	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
セル長さ (固定値)	cm	45	45	45	45	45	45	45	45
セル部体積	cm ³	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73
セル部体積	L	5.973×10 ⁻²	5.973×10 ⁻²	5.973×10 ⁻²	5.973×10 ⁻²	5.973×10 ⁻²	5.973×10 ⁻²	5.973×10 ⁻²	5.973×10 ⁻²
流路内径	cm	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
流路長さ	cm	40	60	90	40	90	90	40	40
流路部体積	cm ³	20.11	30.16	45.24	20.11	45.24	45.24	20.11	20.11
流路部体積	L	2.011×10 ⁻²	3.016×10 ⁻²	4.524×10 ⁻²	2.011×10 ⁻²	4.524×10 ⁻²	4.524×10 ⁻²	2.011×10 ⁻²	2.011×10 ⁻²
フローセル全体体積	cm ³	79.84	89.89	104.97	79.84	104.97	104.97	79.84	79.84
フローセル全体体積	L	7.984×10 ⁻²	8.989×10 ⁻²	1.050×10 ⁻¹	7.984×10 ⁻²	1.050×10 ⁻¹	1.050×10 ⁻¹	7.984×10 ⁻²	7.984×10 ⁻²
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	mol	2.564×10 ⁻⁷	2.318×10 ⁻⁷	6.605×10 ⁻⁸	2.453×10 ⁻⁷	6.542×10 ⁻⁸	6.212×10 ⁻⁸	2.691×10 ⁻⁷	2.394×10 ⁻⁷
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	µg	25.914	23.432	6.676	24.788	6.612	6.278	27.200	24.198
全 Ru 回収時溶液中 Ru 濃度	ppb, ug/L	324.590	260.678	63.595	310.492	62.990	59.808	340.698	303.095

* 厳密には 1.89 だが便宜的に 1.94 mol/L の硝酸水溶液を使用。この差異はモル比の丸め誤差に由来。

表 2-3 詳細試験条件及び試験時パラメータ一覧 (Exp. 9 ~ Exp. 16)

試験パラメータ	単位	Exp. 9	Exp. 10	Exp. 11	Exp. 12	Exp. 13	Exp. 14	Exp. 15	Exp. 16
試験温度	°C	150	150	150	150	150	150	130	180
検体ガスキャリアガス	NL/min	0.2	0.2	0.12	0.2	0.12	0.12	0.2	0.2
RuO ₄ キャリアガス	NL/min	0	0	0	0	0	0	0	0
硝酸含有水蒸気キャリアガス (温度考慮)	NL/min	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
キャリアガス (Air) 体積流量合計	L/min	0.465	0.465	0.325	0.465	0.341	0.341	0.443	0.498
供給硝酸水溶液 HNO ₃ 濃度	mol/L	8.22	1.94	0.37	8.22	1.94*	8.22	8.22	8.22
硝酸水溶液供給速度	μL/min	19.4	82.5	87.3	105.0	91.5	116.7	19.4	19.4
HNO ₃ 供給速度	mol/min	1.60×10 ⁻⁴	1.60×10 ⁻⁴	3.20×10 ⁻⁵	8.64×10 ⁻⁴	1.73×10 ⁻⁴	9.60×10 ⁻⁴	1.60×10 ⁻⁴	1.60×10 ⁻⁴
HNO ₃ 供給濃度	mol/L	3.21×10 ⁻⁴	2.58×10 ⁻⁴	6.49×10 ⁻⁵	1.34×10 ⁻³	3.37×10 ⁻⁴	1.78×10 ⁻³	3.36×10 ⁻⁴	2.99×10 ⁻⁴
H ₂ O 供給速度	mol/min	8.00×10 ⁻⁴	4.32×10 ⁻³	4.80×10 ⁻³	4.32×10 ⁻³	4.80×10 ⁻³	4.80×10 ⁻³	8.00×10 ⁻⁴	7.98×10 ⁻⁴
H ₂ O 供給濃度	mol/L	1.61×10 ⁻³	6.96×10 ⁻³	9.73×10 ⁻³	6.70×10 ⁻³	9.35×10 ⁻³	8.88×10 ⁻³	1.69×10 ⁻³	1.50×10 ⁻³
硝酸含有水蒸気 体積流量 (理想気体)	L/min	0.033	0.155	0.168	0.180	0.173	0.200	0.032	0.036
検体ガス 合計体積流量	L/min	0.498	0.620	0.508	0.645	0.513	0.541	0.475	0.534
セル内 Ru 量	mol	0	0	0	0	0	0	0	0
セル内 HNO ₃ 量	mol	1.92×10 ⁻⁵	1.54×10 ⁻⁵	3.88×10 ⁻⁶	8.00×10 ⁻⁵	2.01×10 ⁻⁵	1.06×10 ⁻⁴	2.01×10 ⁻⁵	1.79×10 ⁻⁵
セル内 H ₂ O 量	mol	9.59×10 ⁻⁵	4.16×10 ⁻⁴	5.81×10 ⁻⁴	4.00×10 ⁻⁴	5.58×10 ⁻⁴	5.30×10 ⁻⁴	1.01×10 ⁻⁴	8.96×10 ⁻⁵

*厳密には 1.89 だが便宜的に 1.94 mol/L の硝酸水溶液を使用。この差異はモル比の丸め誤差に由来。

2.2.3. 試験方法

恒温槽内部の温度が設定温度になったことを熱電対の読み値から確認し、UV 分光器の指示値が一定値を示していることを確認した後に、フローセルの乾燥のため、0.3 NL/min で乾燥空気を供給し、10 分以上のエージングを行った。その後、所定の供給速度の硝酸含有水蒸気を 10 分以上供給し、フローセル内の置換を行い、所定の供給速度で気体 RuO_4 の供給を行った。UV スペクトルから装置内が定常状態になったことを確認した。この際、排気ポンプの体積流量を手動で制御することで、装置内外の圧力差が 0 kPa となるように調整した。バルブ操作により検体ガスのフローセルへの供給を止め、経路の溶断を行うことでセル内を閉鎖系とした。この状態で、所定時間 UV スペクトルの変化を記録した。試験後に恒温槽からセルを取り出し、冷却した後でガラス配管の切断と硝酸水溶液 (1.0 mol/L) 及び超純水による洗浄を行い、凝縮液と共に水溶性 Ru の回収を行った。その後フローセル内に Ru 溶出液 (5 g/L ペルオキソ二硫酸カリウム in 0.2 mol/L KOH 水溶液) を封入し、1 日程度室温下におくことで壁面に沈着した RuO_2 の回収を行った。

2.2.4. 試験データの解析手法

本研究では UV スペクトルの経時変化から RuO_4 の化学形変化・物理形変化の評価を試みているが、試験中に RuO_4 以外の UV 吸収を持つ物質が生じた場合には測定妨害物質となりうる。計算処理によって、試験で得られたスペクトルから RuO_4 の成分を抽出した。先行研究²⁻¹⁵⁾において、 RuO_4 を硝酸含有水蒸気中で保持する場合には、 NO_2 量も増加するという知見が得られている。 RuO_4 の UV 吸収スペクトルは、306 nm と 400 nm 付近に極大吸収波長を有しており、 NO_2 の UV 吸収スペクトルもまた、400 nm 付近に極大吸収波長を有している。本研究では、 RuO_4 の極大吸収波長である 306 nm の吸光度の経時変化を計測することで、検体ガス中の RuO_4 量の経時的な減衰を観測している。しかしながら、 NO_2 の吸収スペクトルは 250 nm ~ 600 nm 付近まで分布しており、一部の領域が RuO_4 の吸収スペクトルと重複することから、 NO_2 の増減が RuO_4 の吸光度評価に影響を与えることになる。それ故 RuO_4 の減少速度を評価するためには、試験で得られた、 RuO_4 と NO_2 が共存する吸収スペクトルから NO_2 の成分を除去し、 RuO_4 単独が示すスペクトルを求める操作が必要となる。本研究では、以下に示す方法で RuO_4 と NO_2 の吸収スペクトルの分離を行った。

- ① RuO_4 の吸光スペクトルは、系中の濃度と吸光度に加成性があるものと仮定し、試験結果スペクトル (A) の 306 nm の吸光度と同じ吸光度を示す RuO_4 のスペクトル (B) を求める。
- ② B に対し NO_2 単体のスペクトル (C) を加算し、合成スペクトル (D) を得る。
- ③ D と A の差分を取り、その標準偏差を計算する。標準偏差が収束判定値未満となるか、標準偏差が極小値 (標準偏差が減少から増加に転じた点) となれば (以下、「収束判定条件」という。) 計算を終了し D (及び B と C) を計算結果とする。
- ④ 収束判定条件を満たさない場合には、C の吸光度スペクトル強度を上げて再度②及び③を行う。なお、C についても、 RuO_4 と同様に、吸光度スペクトルと相似の関係で拡張するものとした (加成則については、後述の 2.3.1.2 項で検証し、適応可能であることを確認済みである)。C の

400 nmにおける吸光度がAの値にまで増加させても収束判定条件を満たさない場合には、Bのスペクトル強度を下げ、②以降の計算を繰り返す。

2.3. 試験結果

2.3.1. 予備試験

2.3.1.1. 試験装置由来ノイズレベルの評価

(1) 概要

表 2-2 の Ru 供給濃度が示す通り、表 2-1 に示した試験条件では、試験時に供給する Ru の濃度は、Ru/HNO₃/H₂O モル比によって大きく変化する。Ru 濃度が希薄である場合、UV 吸光度が低くなることが想定される。既往の試験結果²⁻¹⁵から、今回の試験条件の幾つかは、RuO₄の気相中からの顕著な減少が観測されないことが想定され、RuO₄について吸光度の変化量が少ない試験結果となることが予想される。そこで UV スペクトル取得について、装置由来のノイズを予め評価することで、適切な試験条件が設定されているか検証を行った。Ru 気相反応試験装置はその仕様上、振動の発生源となるヒーター部と、光学系が収められた恒温槽が接触する構造となっているため、ノイズの発生が避けられないものであるから、その程度を評価することは重要である。装置の各部位が動作状態/停止状態で UV スペクトルの経時変化を評価し、各々の部位の動作が UV スペクトルに与える影響を評価した。硝酸含有水蒸気及び RuO₄を供給する試験も実施し、実試験を想定したノイズレベルの評価も行った。本研究で使用している Ru 気相反応試験装置はシングルビーム方式で吸光度を測定しているため、外乱の影響を受けやすく、ベースラインの変化挙動を評価することは試験系全体の信頼性を評価する上で有用な指標となる。

(2) 試験結果

外乱が無い状態の UV スペクトルのノイズを評価するため、検体ガス供給及びヒーター加熱が無い状態(すなわち、UV 分光器のみを動作させた状態)での吸光度経時変化を評価した。306 nmの吸光度を1時間程度測定し、その経時変化を評価した(図 2-12)。この結果から、ノイズレベルは吸光度±0.001 程度であることが分かる。RuO₄の吸光度が 0.1 程度であれば、S/N 比がおおよそ 100 程度となることから、十分に増減を評価することが可能になるものと考えられる。また 4000 sec の測定時間中には吸光度の大きな変動は観測されなかった。次に、Exp.1 の条件で検体ガスの供給を行い、そのノイズレベルを評価した(図 2-13)。ノイズレベルは±0.01 程度であった。なお、実試験時には経路を溶断するため、Ru 供給の変動や硝酸含有水蒸気の供給速度の変動は受けないことから、本試験はあくまでも予試験として、参考値を取得したものである。

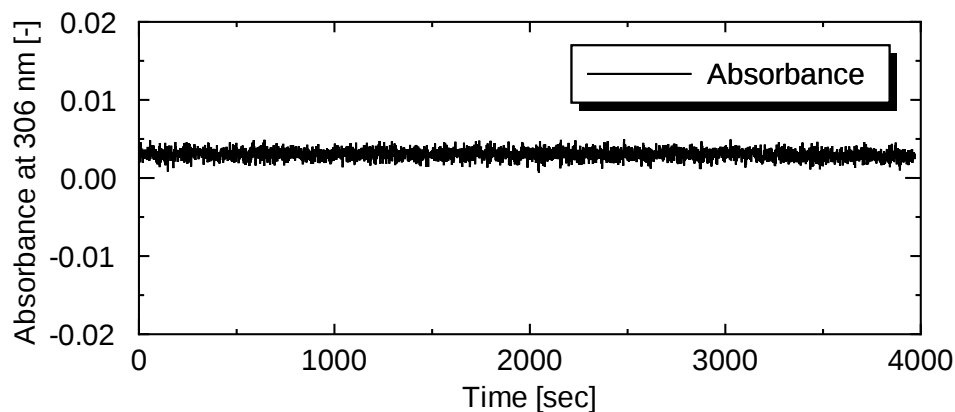


図 2-12 蒸気供給なし・恒温槽加温なしの際の A306*経時変化

*A306: Absorbance at 306 nm

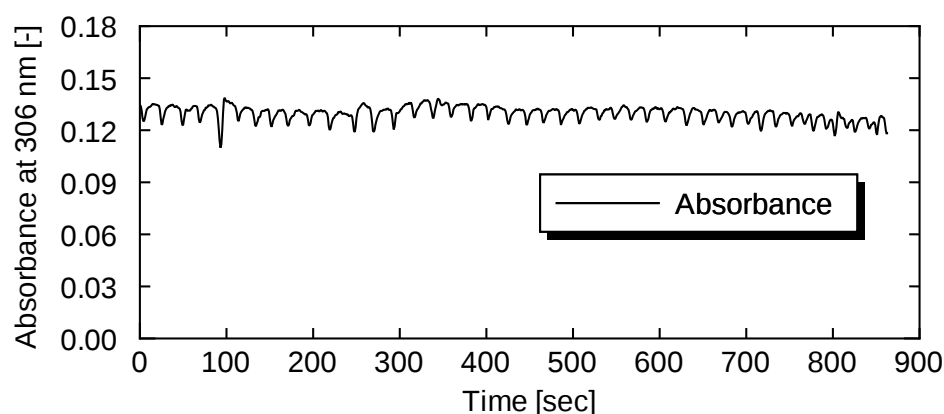


図 2-13 蒸気供給あり・恒温槽加温ありの際の A306 経時変化

2.3.1.2. RuO₄ 及び NO₂ の検量線の作成

(1) 概要

Ru 気相反応試験に先立ち、RuO₄ 及び NO₂ について、その供給速度と UV 吸収スペクトルの相関を評価し、検量線を作成した。

(2) RuO₄ 検量線試験

本試験では、気体 RuO₄ の発生は、固体から昇華させた気体 RuO₄ をキャリアガスで掃気することで行っている。キャリアガス供給速度と気体 RuO₄ の供給速度には相関がある領域(すなわち、キャリアガス供給速度が上がることで、気体 RuO₄ の供給速度が増大する領域)があり、この範囲がどの程度か評価を行った。キャリアガス供給速度と気体 RuO₄ の供給速度の相関について、線形性がある領域(一次式でフィッティングが可能な領域)の範囲についての評価も行った。表 2-4 に示す

試験条件で RuO_4 をフローセルに供給し、 RuO_4 の極大吸収波長である 306 nm の吸光度を評価した。図 2-14 に各試験における UV 吸収スペクトルを、図 2-15 にキャリアガス流速と吸光度 (306 nm) の関係を、図 2-16 にキャリアガス流速と RuO_4 供給量の関係、図 2-17 にキャリアガス流速と RuO_4 供給速度 (mol/min) の関係、図 2-18 に吸光度 (306 nm) と RuO_4 供給速度の関係を示す。これらの結果の R^2 値は、試験範囲においていずれも 0.99 以上を示した。このことから、今回の試験範囲においては、キャリアガス流速 (NL/min) ・ RuO_4 供給速度 (mol/min) ・吸光度 (A306 nm) には線形性を有する相関関係があることが分かる。ただし気体 RuO_4 の発生は昇華によるものであるから、固体 RuO_4 の表面積などに影響される。そのため、発生速度は試験ごとに異なることから、各試験を行う前に、発生速度を評価する試験手順とした。

表 2-4 RuO_4 検量線試験条件

RuO_4 キャリアガス流速 [NL/min]	空気流速 [NL/min]	吸光度 (306 nm) [-]
0	0.3	0
0.02	0.28	0.112
0.05	0.25	0.234
0.1	0.2	0.51
0.15	0.15	0.74
0.2	0.1	0.94
0.25	0.05	1.13

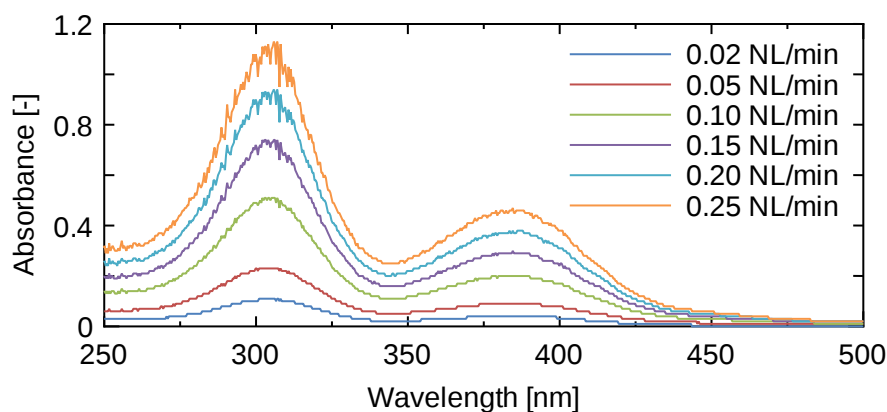


図 2-14 RuO_4 キャリアガス流速と UV 吸収スペクトルの関係

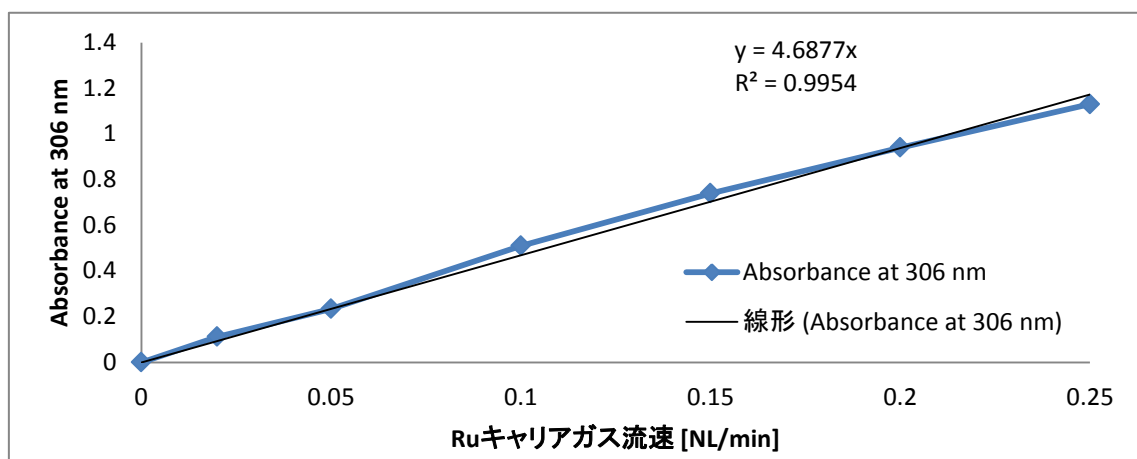


図 2-15 RuO₄ キャリアガス流速と吸光度 (306 nm) の関係

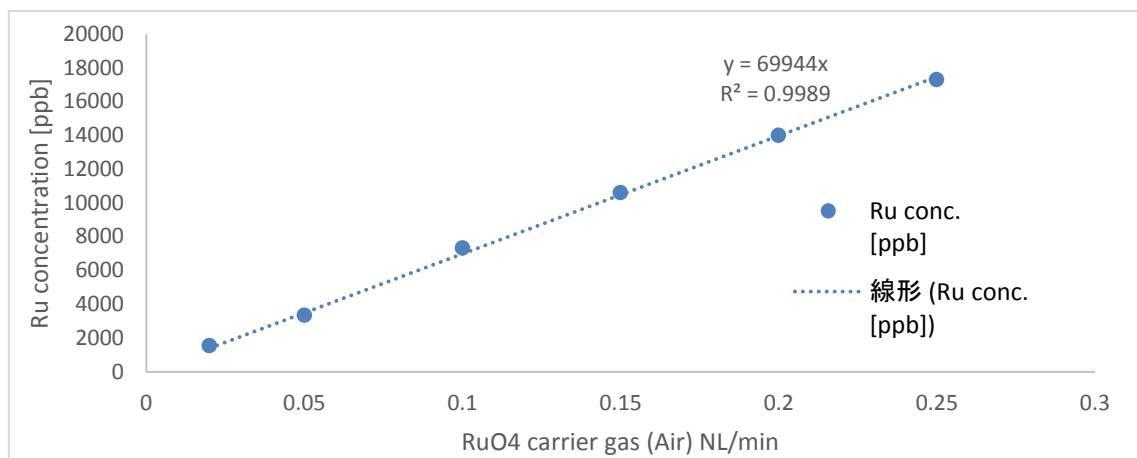


図 2-16 RuO₄ キャリアガス流速と Ru 供給量 (ppm) の関係

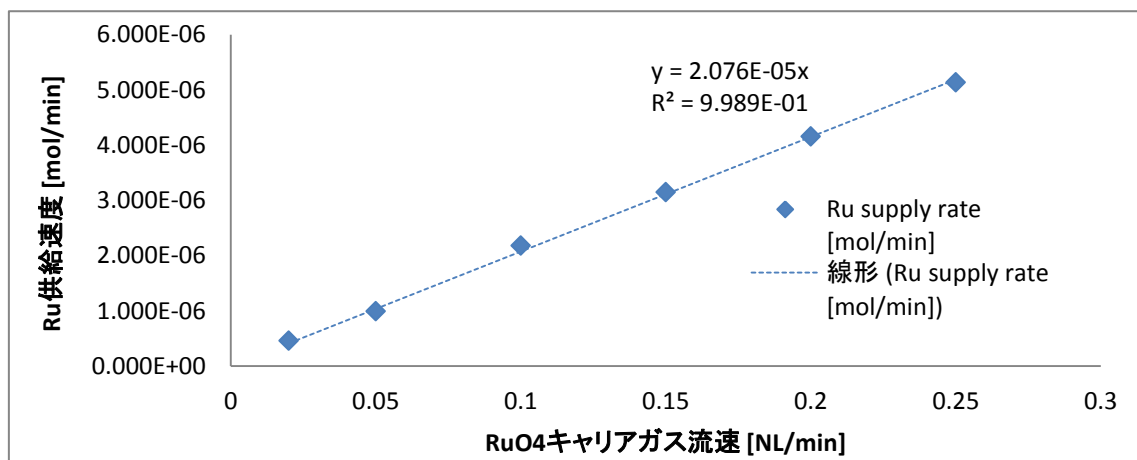


図 2-17 RuO₄ キャリアガス流速と Ru 供給速度 (mol/min) の関係

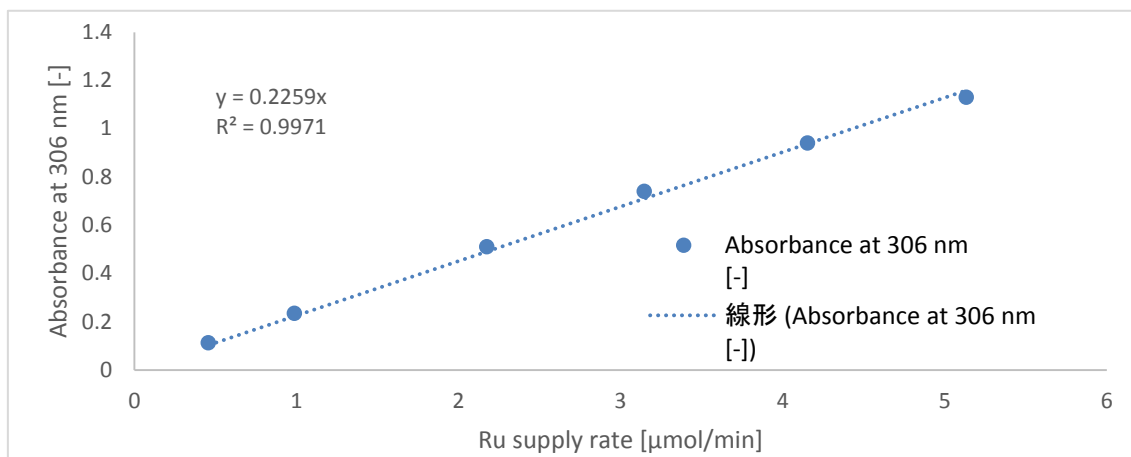


図 2-18 吸光度 (A306) と Ru 供給速度の関係 (流速 0.3 NL/min)

(3) NO₂ 検量線試験

本試験では、NO₂ の発生を 1000 ppm の NO₂ が含まれる圧縮空気ポンプを用いて行っている。NO₂ の供給濃度と UV 吸収スペクトルの関係を図 2-19 に示す。NO₂ 供給濃度が高いほど吸光度は増大する傾向が見られる。図 2-20 に NO₂ 濃度と 400 nm における吸光度の関係を示す。0-1000 ppm の範囲にあつては NO₂ の濃度と吸光度の関係には線形性があることから、Ru 気相反応試験装置を用いて、RuO₄ のみならず NO₂ の生成挙動についても評価が可能であることが分かる。

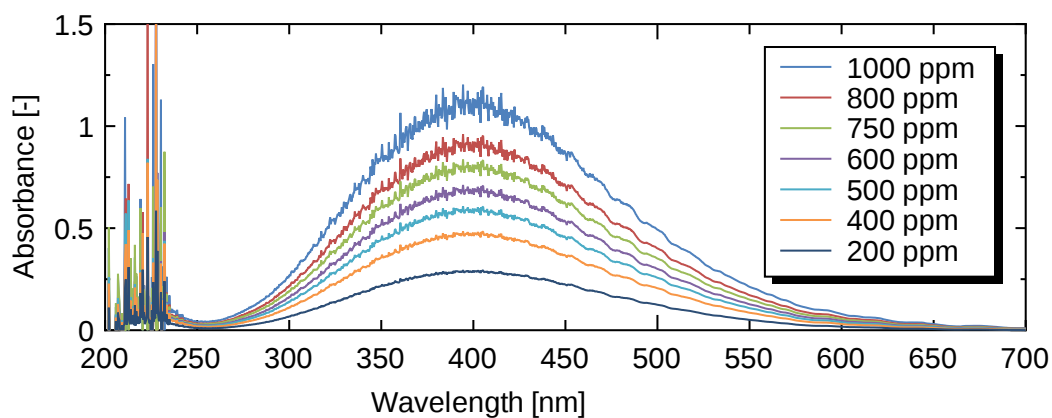


図 2-19 各供給濃度における NO₂ の UV 吸収スペクトル

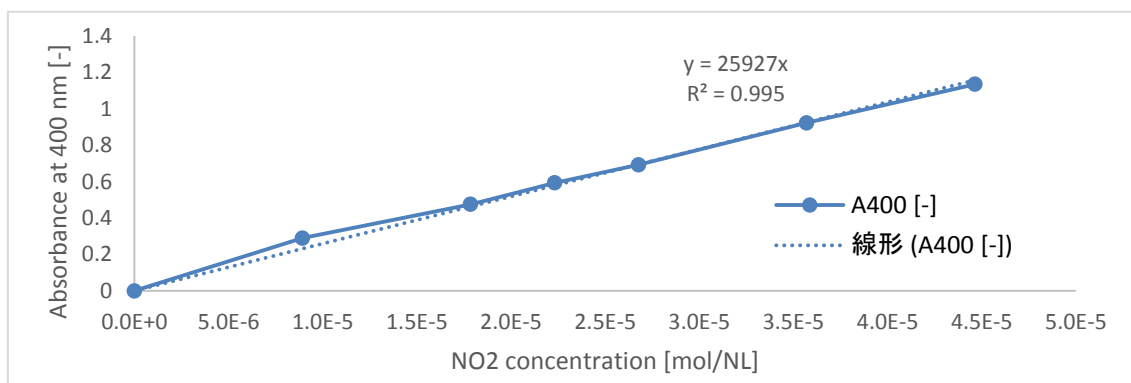


図 2-20 NO₂ 濃度と 400 nm における吸光度の関係

2.3.1.3. 封入操作時 (経路溶断時) の検体ガス挙動の評価

(1) 概要

先行研究²⁻¹⁵⁾においては、RuO₄の化学的性質 (有機化合物との反応性が高く、ガラス配管の接続部にグリスやフランジを用いることができない) から、鏡面仕上げをしたガラスの圧着のみで系内の密封を試みていた。しかしながら、試験結果からリークの影響を十分に除いているかは明らかにされていない。本試験ではガスバーナーを用いてガラス配管の溶断によりフローセル内を封入していることから、市販のアンプル管と同程度の高い密封性を有した試験系としている。密封性を評価するために、室温下で NO₂ をセル内に封入し、その経時変化を評価した。結果を図 2-21 に示す。2 時間経過後も 99%以上の NO₂ が残存していた。このことからフローセルの密封性は十分確保されているものと判断される。また、時間と共に NO₂ の減少速度は若干ながら低下していき次第に傾きゼロの定常状態に漸近する傾向を示している。NO₂ は N₂O₄ と平衡反応を生じることが知られている。この NO₂ の減少は、この平衡反応に起因するものと考えられる。また、恒温槽内の容積はセル内の容積に対して遥かに大きい (2000 倍以上) ものであるから、仮にリークがあった場合には、外気による希釈で内部の NO₂ がほぼゼロになるまで吸光度の減少が継続されるはずである。よって本試験では、系内の密封は十分に行われているものと考えられる。

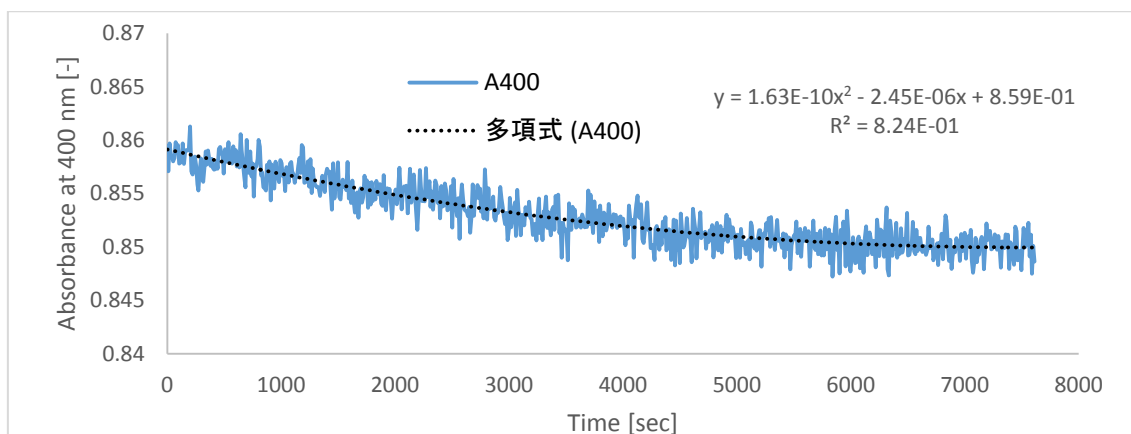


図 2-21 リーク試験 NO₂ 減少速度評価

2.3.2. Ru 気相反応試験結果

2.3.2.1. Exp. 1 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/500, 150 °C) 及び Exp. 9 試験結果

(1) Exp. 1 試験結果

・スペクトル経時変化

Exp. 1 試験で得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 2-22 に示す。また、306 nm 及び 400 nm の吸光度の経時変化を図 2-23 に示す。約 9000 sec の試験時間を通じて RuO₄ の UV 吸収スペクトルについては顕著な減少は観測されなかった。一方で、400 nm 付近の吸光度が経時的に上昇しているのが観測された。先行研究の成果²⁻¹⁵⁾から、この成分は NO₂ であると仮定し、2.2.4 項に示す手法を用いて、2.2.4 項に示す手法を用いて、試験結果のスペクトルから RuO₄ と NO₂ のスペクトル成分の分離を試みた。試験時間 0 sec ~ 9000 sec で得られたスペクトルの分離結果を図 2-24 ~ 図 2-29 に示す。分離したスペクトルから算出した合成スペクトルと、試験結果のスペクトルはよく一致した。各測定時間で得られた UV 吸収スペクトルについて同様のスペクトル分離を行い、RuO₄ の 306 nm における吸光度と、NO₂ の 400 nm における吸光度の経時変化を示したものが図 2-30 である。試験開始直後 (およそ 600 sec まで) に値が増減している領域があるが、これは経路溶断時に恒温槽を開けて操作をするために、温度変化が生じ、結果的に吸光度を測定する上でのノイズ源になったものと想定した。この領域を除き、RuO₄ の減少反応を一次反応であると仮定した場合の反応速度は $2.06 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 93 \text{ h}$) であった (図 2-31)。ただし 8000 sec 付近に RuO₄ の量が増えていることを示す変曲点が存在しており、これが反応速度定数の評価に影響を与えている。これはピーク分離時の計算誤差に由来するものと考えられる。

また、結果一覧を表 2-5 に示す。セル内 Ru の回収を行った結果、硝酸洗浄による Ru 回収量は $2.08 \times 10^{-7} \text{ mol}$ (99.8%) であり、Ru 溶出液による Ru 回収量は $3.23 \times 10^{-10} \text{ mol}$ (0.2%) であった。2 つの Ru の回収量を比較すると、Ru 溶出液で回収された Ru はごくわずかであるから、RuO₂ として経路に沈着した Ru の割合は非常に低いことが分かる。この結果は、Exp. 1 試験の UV スペクトルの経時変化から得られた、「試験中に RuO₄ はその多くが化学形を保持する」という観測結果を支持するものである。Ru の回収率は 64% であった。これは封入したフローセルからの Ru の回収操作時に損出が生じたものと考察される。

加えて、2.3.1.2 で得られた Ru 供給速度と 306 nm における吸光度の検量線 (図 2-17) から求めた Ru 供給速度は $1.30 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ であり、ガス吸収瓶への供給結果から算出した Ru 供給結果に対して 64% 程度であった。

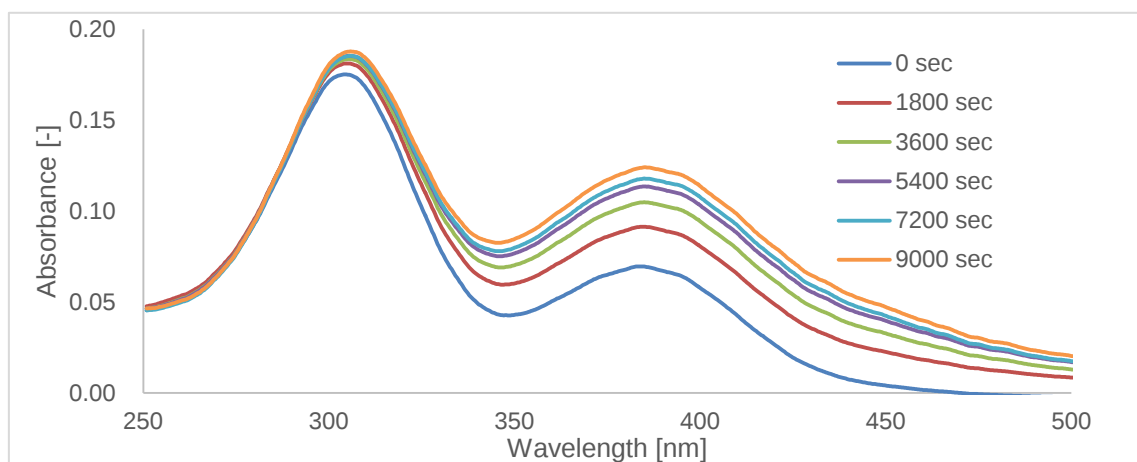


図 2-22 Exp. 1 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/500) UV 吸収スペクトル経時変化

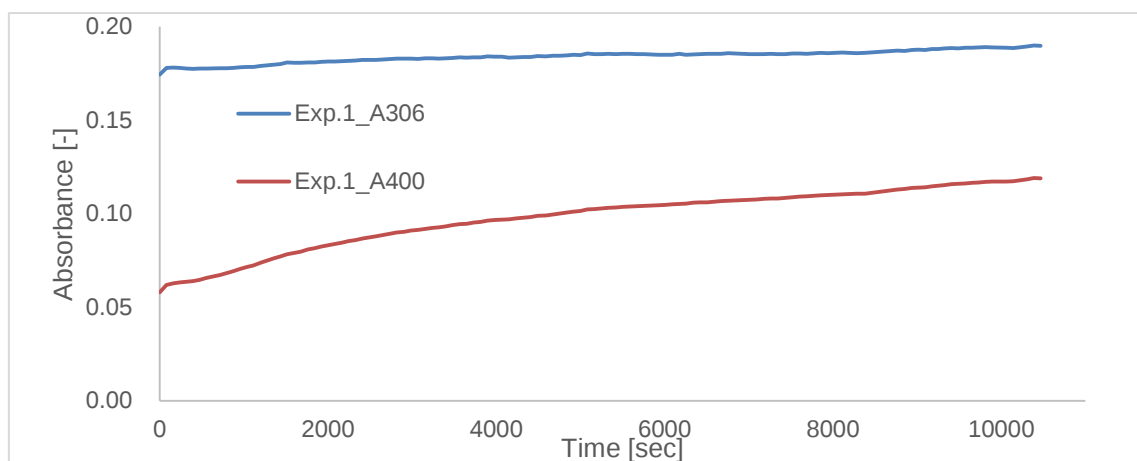


図 2-23 Exp. 1 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/500) 吸光度経時変化

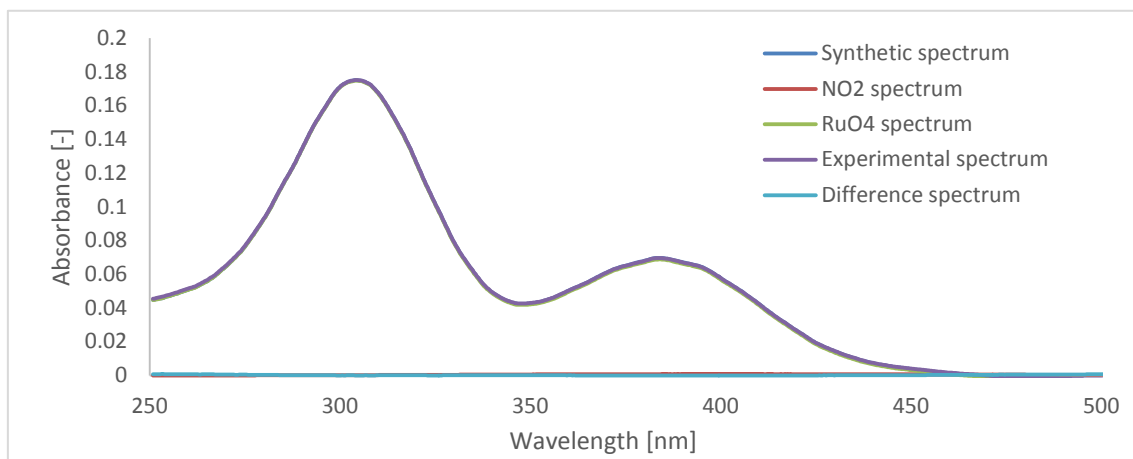


図 2-24 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 1, 0 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

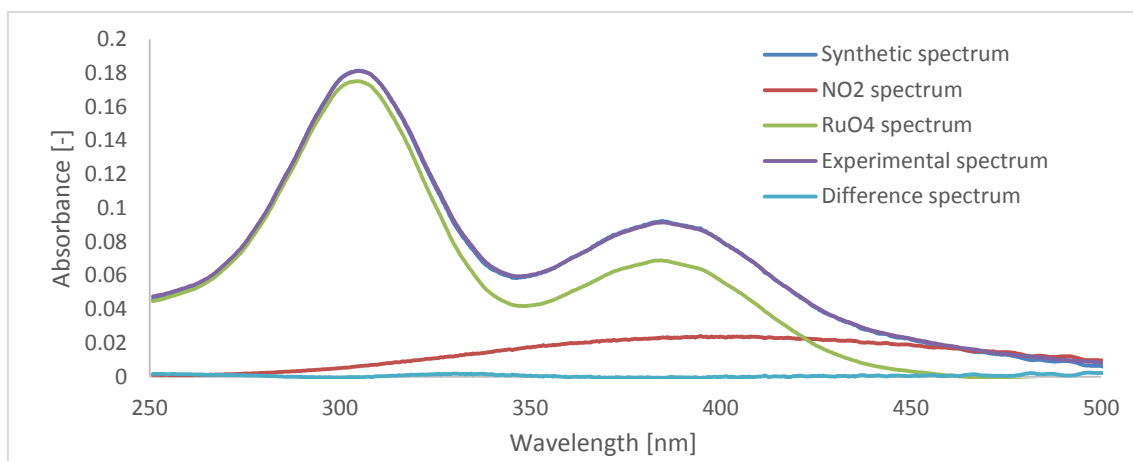


図 2-25 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 1, 1800 sec)

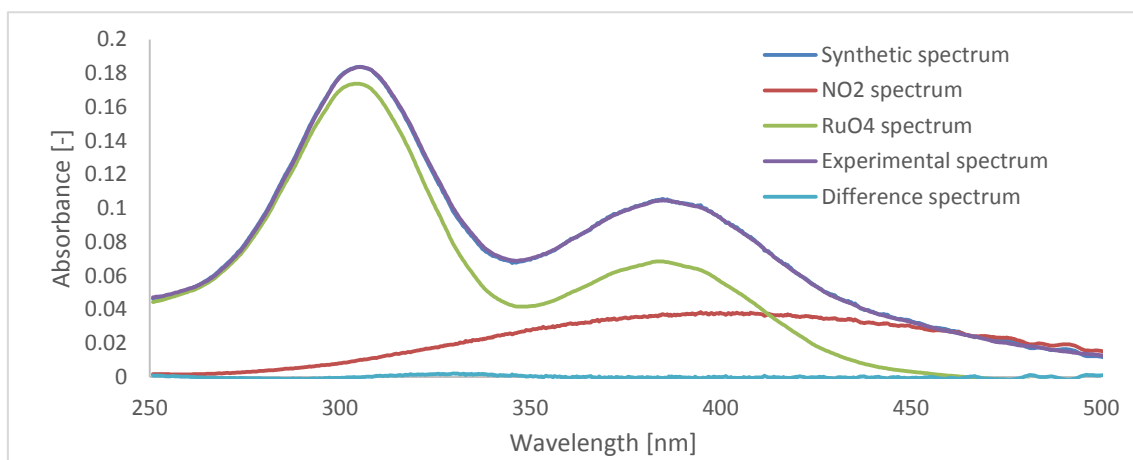


図 2-26 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 1, 3600 sec)

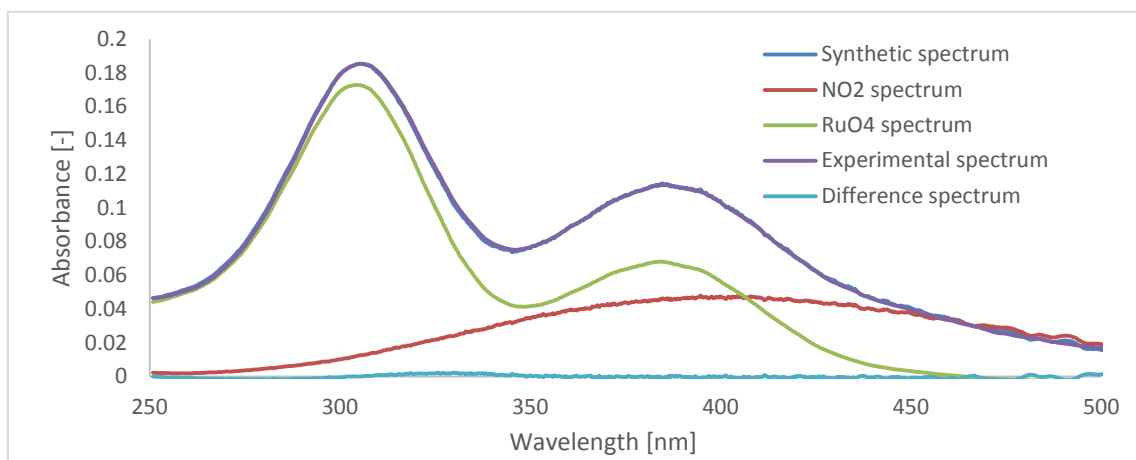


図 2-27 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 1, 5400 sec)

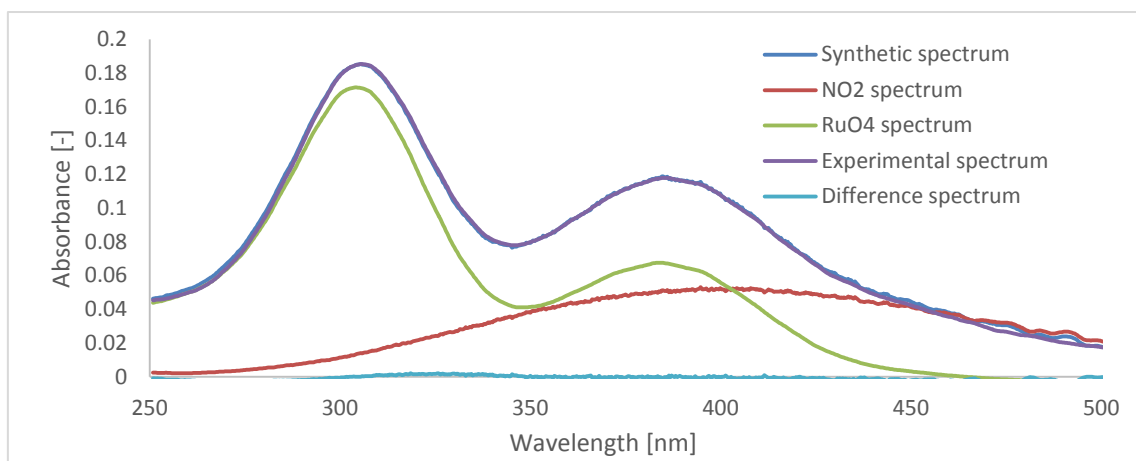


図 2-28 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 1, 7200 sec)

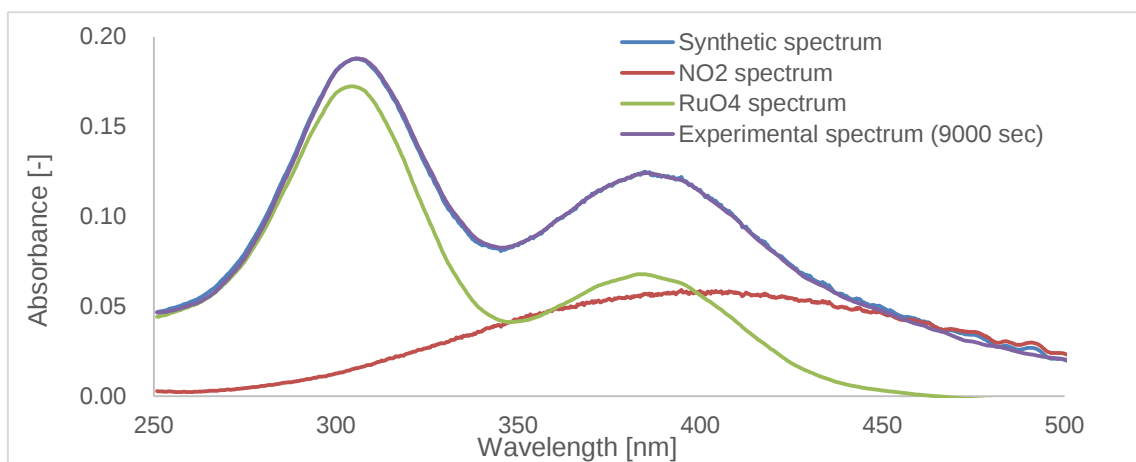


図 2-29 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 1, 9000 sec)

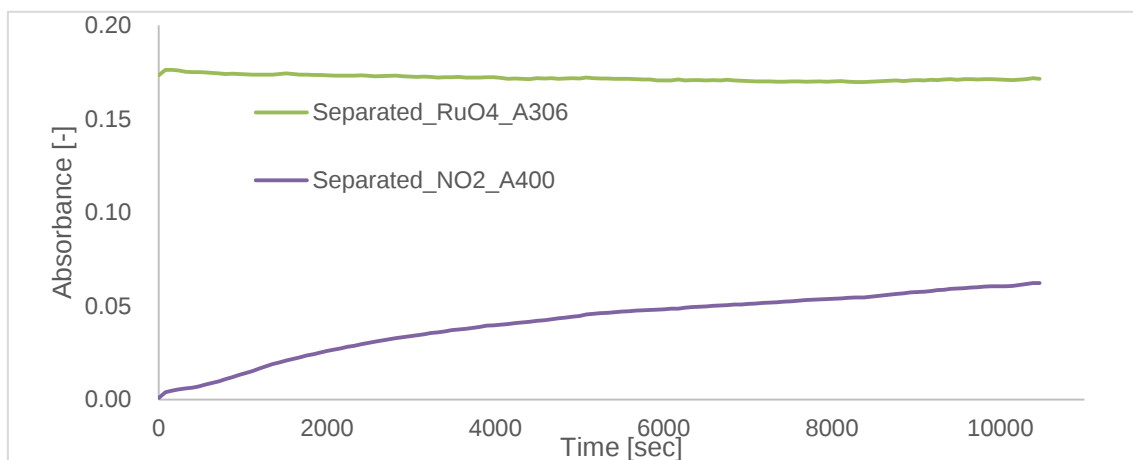


図 2-30 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm) 及び NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化 (Exp. 1)

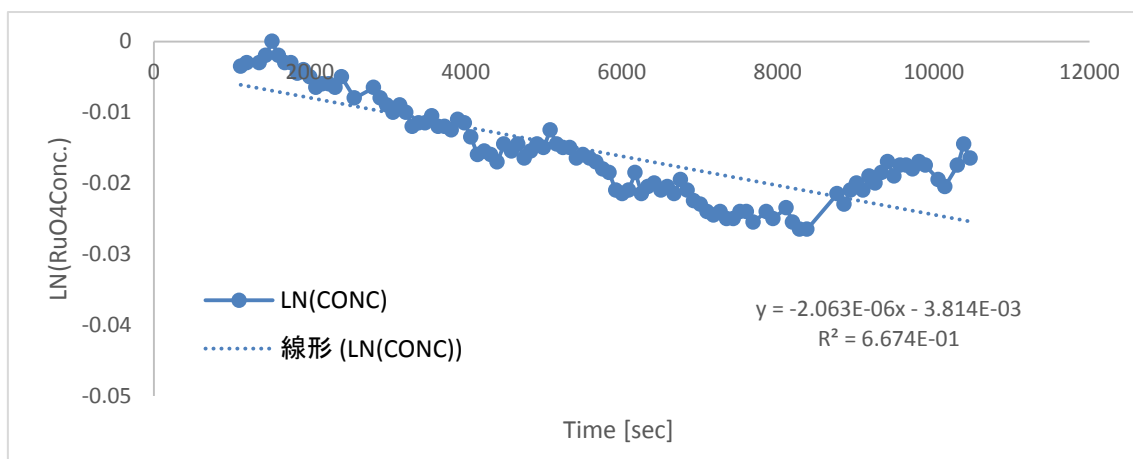


図 2-31 RuO₄減少反応の速度定数の算出 (Exp. 1)

表 2-5 Exp. 1 試験条件及び試験結果比較表

試験前設定				試験後解析			
試験パラメータ		Exp. 1	単位	試験パラメータ		Exp. 1	単位
試験温度		150	°C	試験温度		150	°C
Ru 供給速度 (目標値)		1.600×10 ⁻⁶	mol/min	Ru 供給速度 (実測値)		2.021×10 ⁻⁶	mol/min
Ru 供給速度 (目標値)		1.617×10 ⁻⁴	g/min	Ru 供給速度 (実測値)		2.043×10 ⁻⁴	g/min
試験時 FIC-1 供給速度		0.1	NL/min	試験時 FIC-1 供給速度		0.1	NL/min
試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)		0.1	NL/min	試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)		0.1	NL/min
試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)		0.1	NL/min	試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)		0.1	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)		0.300	NL/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)		0.300	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)		3.000×10 ⁻⁴	Nm ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)		3.000×10 ⁻⁴	Nm ³ /min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計		0.465	L/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計		0.465	L/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計		4.648×10 ⁻⁴	m ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計		4.648×10 ⁻⁴	m ³ /min
Ru 供給濃度 (NL)		5.390×10 ⁻⁴	g/NL	Ru 供給濃度 (NL)		6.810×10 ⁻⁴	g/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)		5.390×10 ⁻¹	g/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)		6.810×10 ⁻¹	g/Nm ³
Ru 供給濃度 (NL)		5.333×10 ⁻⁶	mol/NL	Ru 供給濃度 (NL)		6.738×10 ⁻⁶	mol/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)		5.333×10 ⁻³	mol/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)		6.738×10 ⁻³	mol/Nm ³
Ru 供給濃度 (Nm ³ 、理想気体)		1.195×10 ²	ppm、ml/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³ 、理想気体)		1.509×10 ²	ppm、ml/Nm ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)		3.246×10 ⁻⁴	g/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)		4.101×10 ⁻⁴	g/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)		3.246×10 ⁻¹	g/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)		4.101×10 ⁻¹	g/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)		3.212×10 ⁻⁶	mol/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)		4.058×10 ⁻⁶	mol/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)		3.212×10 ⁻³	mol/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)		4.058×10 ⁻³	mol/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮, 理想気体)		185.108	ppm、ml/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮, 理想気体)		233.857	ppm、ml/m ³
Ru ガス体積流量 (温度考慮, 理想気体)		5.552×10 ⁻⁵	L/min	Ru ガス体積流量 (温度考慮, 理想気体)		7.014×10 ⁻⁵	L/min
HNO ₃ /Ru 設定値		100	mol/mol	HNO ₃ /Ru 試験値		79	mol/mol
H ₂ O/Ru 設定値		500	mol/mol	H ₂ O/Ru 試験値		395	mol/mol
HNO ₃ /H ₂ O モル比		0.2	mol/mol	HNO ₃ /H ₂ O モル比		0.200	mol/mol
硝酸水溶液中 HNO ₃		16.67	mol%	硝酸水溶液中 HNO ₃		16.67	mol%
供給硝酸水溶液 HNO ₃ 濃度		8.22	mol/L	供給 HNO ₃ 濃度		8.22	M
硝酸水溶液中 HNO ₃		41.19	wt%	硝酸水溶液中 HNO ₃		41.18	wt%
HNO ₃ 供給速度		1.600×10 ⁻⁴	mol/min	HNO ₃ 供給速度		1.596×10 ⁻⁴	mol/min
HNO ₃ 供給速度		0.010	g/min	HNO ₃ 供給速度		0.010	g/min
HNO ₃ 体積流量 (温度考慮, 理想気体)		0.006	L/min	HNO ₃ 体積流量 (温度考慮, 理想気体)		0.006	L/min
HNO ₃ 供給濃度		3.212×10 ⁻⁴	mol/L	HNO ₃ 供給濃度		3.205×10 ⁻⁴	mol/L
H ₂ O 供給速度		8.000×10 ⁻⁴	mol/min	H ₂ O 供給速度		7.982×10 ⁻⁴	mol/min
H ₂ O 供給速度		0.014	g/min	H ₂ O 供給速度		0.014	g/min
H ₂ O 体積流量 (温度考慮, 理想気体)		0.028	L/min	H ₂ O 体積流量 (温度考慮, 理想気体)		0.028	L/min
H ₂ O 供給濃度		0.002	mol/L	H ₂ O 供給濃度		0.002	mol/L
硝酸水溶液供給速度		0.024	g/min	硝酸水溶液供給速度		0.024	g/min
硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)		1.259	g/cm ³	硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)		1.259	g/cm ³
硝酸水溶液供給速度		19.442	ul/min	硝酸水溶液供給速度		19.400	ul/min
蒸気量 (理想気体換算)		0.033	L/min	蒸気量 (理想気体換算)		0.033	L/min
検体ガス合計体積流量		0.498	L/min	合計体積流量		0.498	L/min
検体ガス合計体積流量		4.982×10 ⁻⁴	m ³ /min	検体ガス合計体積流量		4.981×10 ⁻⁴	m ³ /min
セル内径 (固定値)		1.3	cm	セル内径		1.3	cm
セル長さ (固定値)		45	cm	セル長さ		45	cm
セル部体積		59.73	cm ³	セル部体積		59.730	cm ³
セル部体積		5.973×10 ⁻²	L	セル部体積		5.973×10 ⁻²	L
流路内径		0.8	cm	流路内径		0.8	cm
流路長さ		40	cm	流路長さ		40	cm
流路部体積		20.11	cm ³	流路部体積		20.11	cm ³
流路部体積		2.011×10 ⁻²	L	流路部体積		2.011×10 ⁻²	L
フローセル全体体積		79.84	cm ³	フローセル全体体積		79.84	cm ³
フローセル全体体積		7.984×10 ⁻²	L	フローセル全体体積		7.984×10 ⁻²	L
フローセル内 Ru 量 (見込み量)		2.564×10 ⁻⁷	mol	フローセル内 Ru 量 (Ru 供給速度から計算した見込み量)		3.240×10 ⁻⁷	mol
フローセル内 Ru 量 (見込み量)		25.914	µg	セル内硝酸洗浄+水洗浄回収 Ru		2.081×10 ⁻⁷	mol
全 Ru 回収時溶液中 Ru 濃度		324.590	ppb、ug/L	セル内ペルオキシ処理回収 Ru		3.232×10 ⁻¹⁰	mol
				回収率		64.339	%

(2) Exp. 9 試験結果

Exp. 9 試験 (Exp. 1 試験系から Ru のみを除いた試験系) について、 NO_2 の極大吸収波長である 400 nm の経時変化を図 2-32 に示す。図 2-32 では Exp. 1 のスペクトル分離結果から得られた NO_2 の 400 nm の吸光度を比較対象として表記している。Exp. 1 の解析結果と Exp. 9 の試験結果を比較すると、Exp. 1 の NO_2 の平均生成速度は高い結果となった。

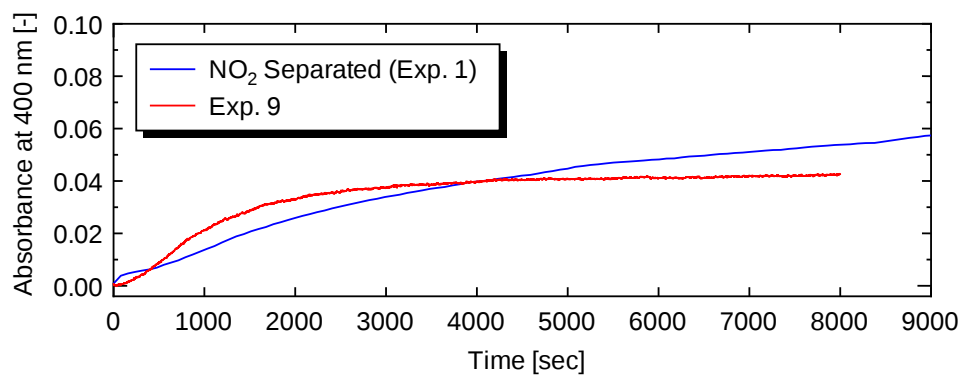


図 2-32 Exp. 1 及び Exp. 9 の NO_2 生成挙動の比較

2.3.2.2. Exp. 2 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/2700, 150 °C) 及び Exp. 10 試験結果

(1) Exp. 2 試験結果

Exp. 2 試験で得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 2-33 に示す。また、306 nm 及び 400 nm の吸光度の経時変化を図 2-34 に示す。約 7200 sec の試験時間を通じて、RuO₄ の UV 吸収スペクトルについて顕著な減少は観測されなかった。一方で、400 nm 付近の吸光度が経時的に上昇しているのが観測された。Exp. 1 の場合と同様に、この成分は NO₂ であると仮定し、2.2.4 項に示す手法を用いて、2.2.4 項に示す手法を用いて、試験結果のスペクトルから RuO₄ と NO₂ のスペクトル成分の分離を試みた。試験時間 0 sec~7200 sec で得られたスペクトルの分離結果を図 2-35 ~ 図 2-39 に示す。分離したスペクトルから算出した合成スペクトルと、試験結果のスペクトルはよく一致した。各測定時間で得られた UV 吸収スペクトルについて同様のスペクトル分離を行い、RuO₄ の 306 nm における吸光度と、NO₂ の 400 nm における吸光度の経時変化を示したものが図 2-40 である。試験開始直後 (およそ 100 sec まで) に試験操作由来の温度変化によるノイズと考えられる吸光度の増減が観測された。この領域を除き、RuO₄ の減少反応を一次反応であると仮定した場合の反応速度は $1.94 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 99 \text{ h}$) であった (図 2-41)。

また、結果一覧を表 2-6 に示す。セル内 Ru の回収を行った結果、硝酸洗浄による Ru 回収量は $2.88 \times 10^{-7} \text{ mol}$ であり、Ru 溶出液による Ru 回収量は $6.98 \times 10^{-9} \text{ mol}$ であった。2 つの Ru の回収量を比較すると、Ru 溶出液で回収された Ru はごくわずかであるから、RuO₂ として経路に沈着した Ru の割合は非常に低いことが分かる。この結果は、Exp. 2 試験の UV スペクトルの経時変化から得られた、「試験中に RuO₄ はその多くが化学形を保持する」という観測結果を支持するものである。Ru の回収率は 90.4% であった。

加えて、2.3.1.2 で得られた Ru 供給速度と 306 nm における吸光度の検量線 (図 2-17) から求めた Ru 供給速度は $2.13 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ であり、ガス吸収瓶への供給結果から算出した Ru 供給結果に対して 94.7% 程度であった。

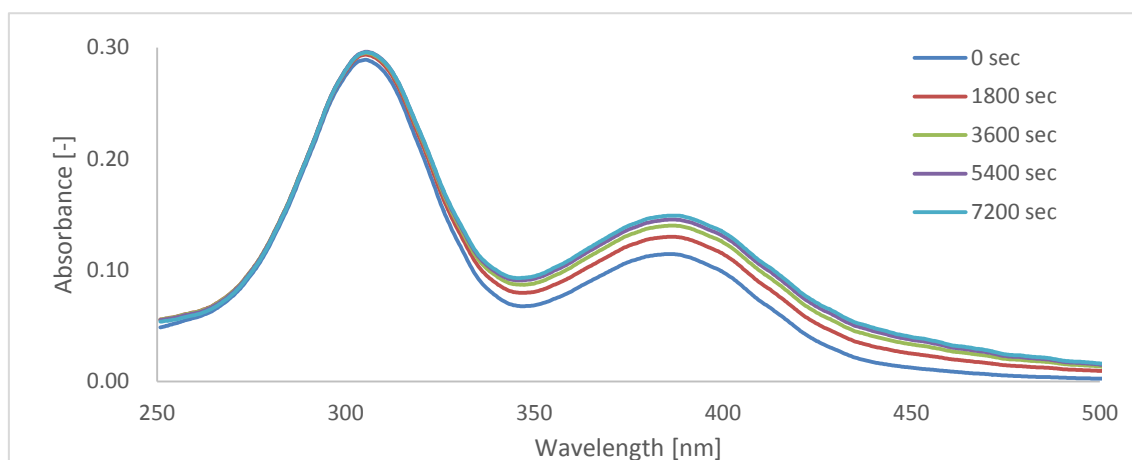


図 2-33 Exp. 2 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/2700) UV 吸収スペクトル経時変化

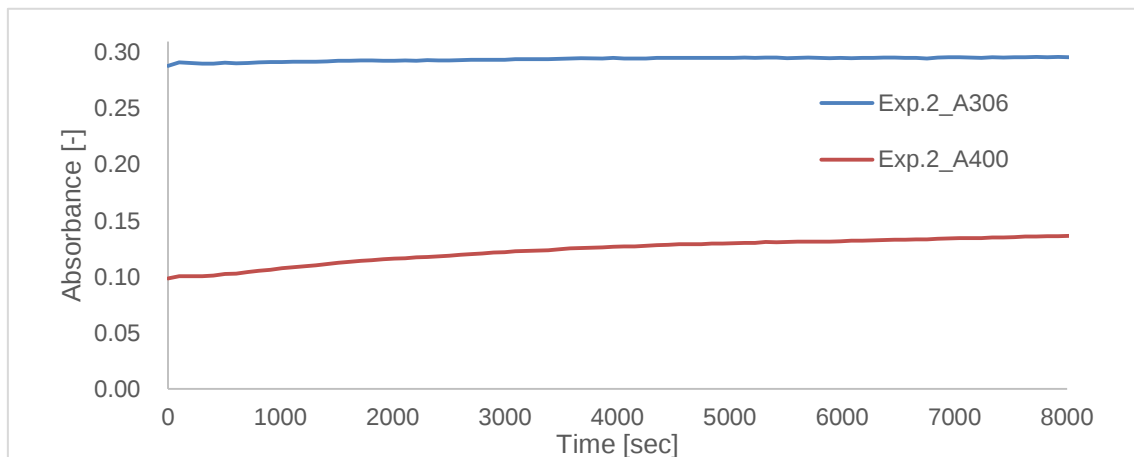


図 2-34 Exp. 2 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/100/2700$) 吸光度経時変化

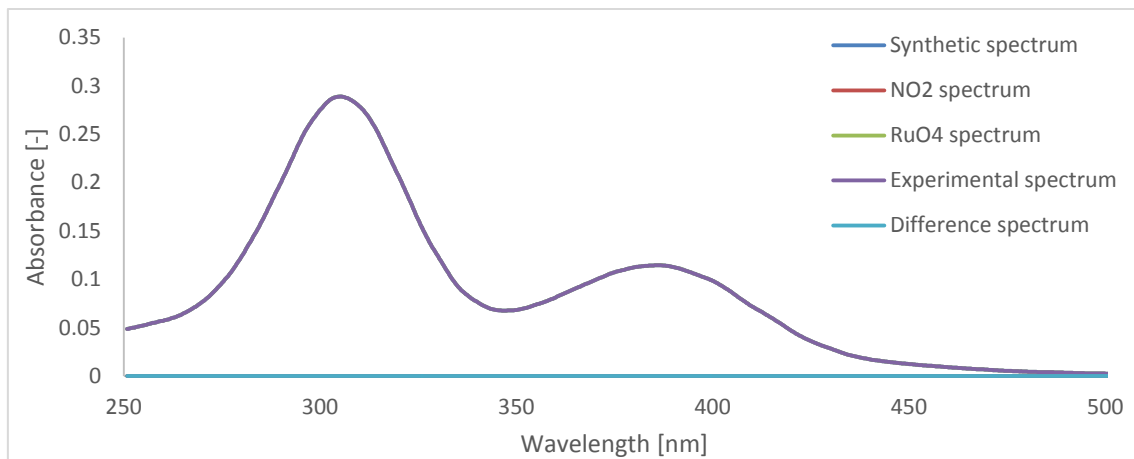


図 2-35 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 2, 0 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

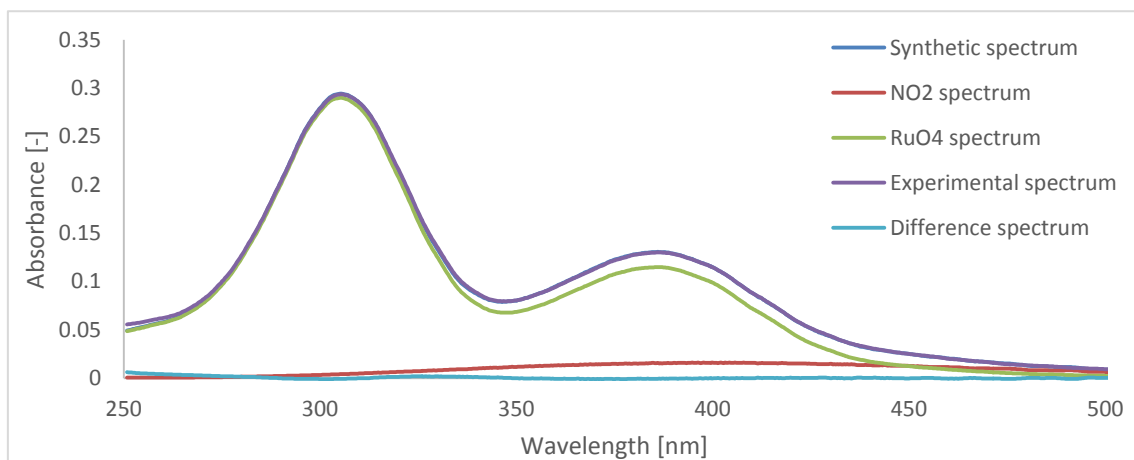


図 2-36 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 2, 1800 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

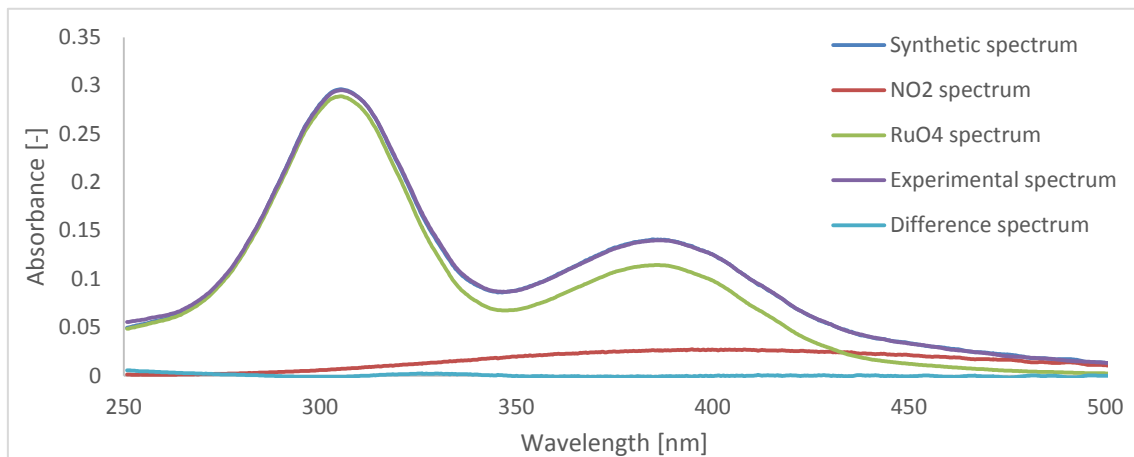


図 2-37 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 2, 3600 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

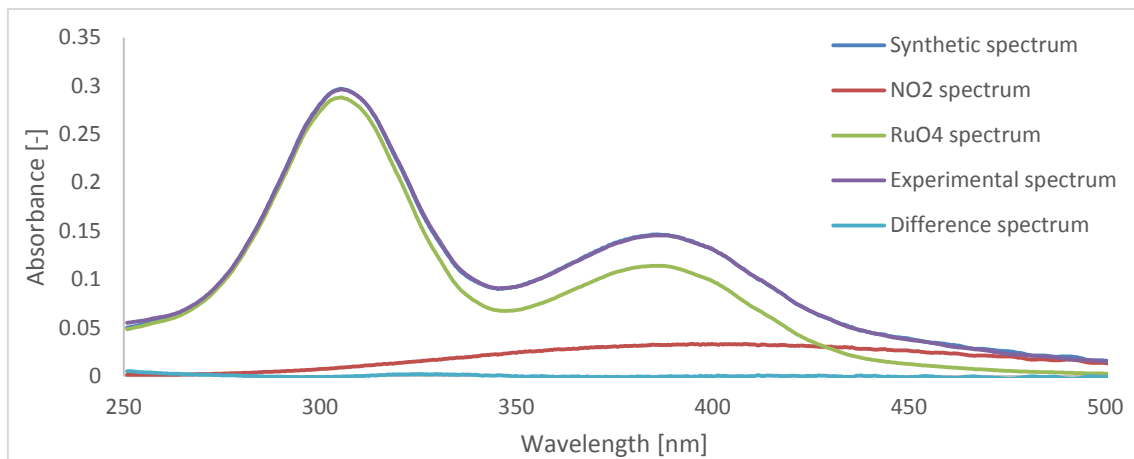


図 2-38 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 2, 5400 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

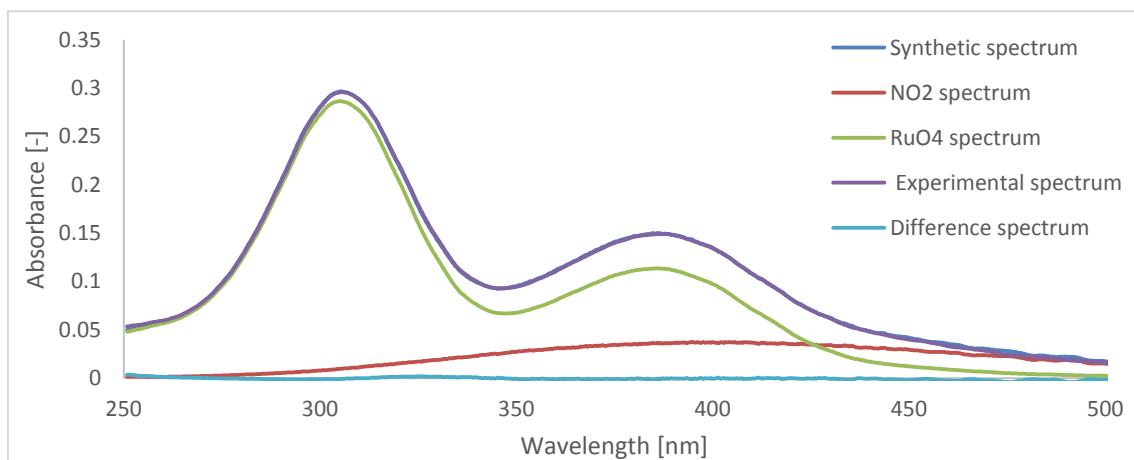


図 2-39 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 2, 7200 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

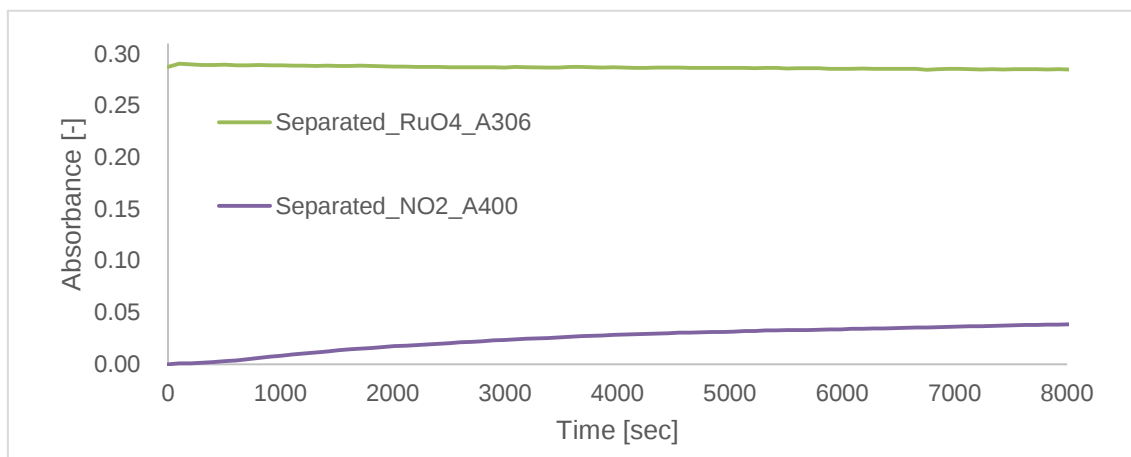


図 2-40 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm) 及び NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化 (Exp. 2)

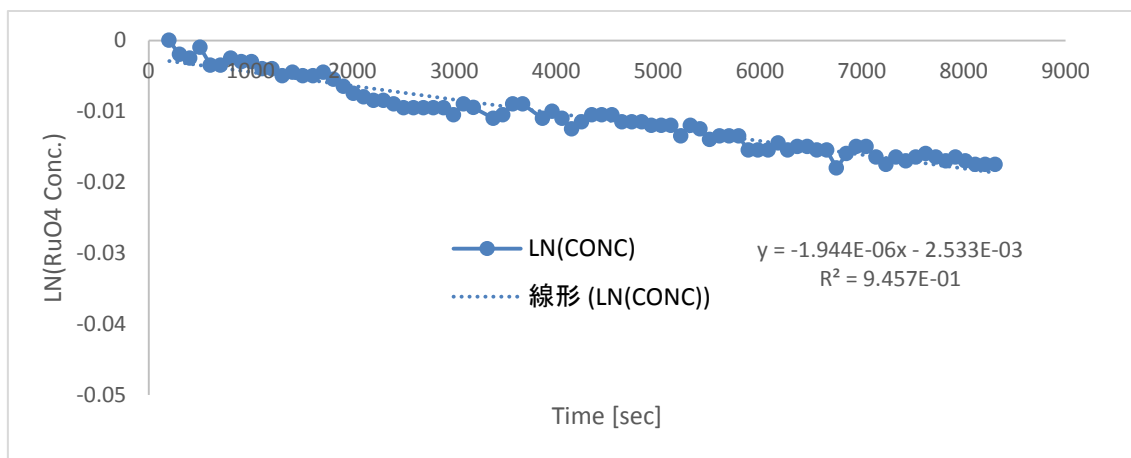


図 2-41 RuO₄減少反応の速度定数の算出 (Exp. 2)

表 2-6 Exp. 2 試験条件及び試験結果比較表

試験前設定			試験後解析		
試験パラメータ	Exp. 2	単位	試験パラメータ	Exp. 2	単位
試験温度	150	°C	試験温度	150	°C
Ru 供給速度 (目標値)	1.600×10^{-6}	mol/min	Ru 供給速度 (実測値)	2.253×10^{-6}	mol/min
Ru 供給速度 (目標値)	1.617×10^{-4}	g/min	Ru 供給速度 (実測値)	2.277×10^{-4}	g/min
試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min	試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min
試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.1	NL/min	試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.1	NL/min
試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)	0.1	NL/min	試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)	0.1	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.300	NL/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.300	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	3.000×10^{-4}	Nm ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	3.000×10^{-4}	Nm ³ /min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.465	L/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.465	L/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	4.648×10^{-4}	m ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	4.648×10^{-4}	m ³ /min
Ru 供給濃度 (NL)	5.390×10^{-4}	g/NL	Ru 供給濃度 (NL)	7.590×10^{-4}	g/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	5.390×10^{-1}	g/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	7.590×10^{-1}	g/Nm ³
Ru 供給濃度 (NL)	5.333×10^{-6}	mol/NL	Ru 供給濃度 (NL)	7.510×10^{-6}	mol/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	5.333×10^{-3}	mol/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	7.510×10^{-3}	mol/Nm ³
Ru 供給濃度 (Nm ³ , 理想気体)	1.195×10^2	ppm、ml/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³ , 理想気体)	1.682×10^2	ppm、ml/Nm ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	2.607×10^{-4}	g/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.670×10^{-4}	g/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	2.607×10^{-1}	g/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.670×10^{-1}	g/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	2.579×10^{-6}	mol/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.632×10^{-6}	mol/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	2.579×10^{-3}	mol/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.632×10^{-3}	mol/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮, 理想気体)	185.108	ppm、ml/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮, 理想気体)	260.655	ppm、ml/m ³
Ru ガス体積流量 (温度考慮, 理想気体)	5.552×10^{-5}	L/min	Ru ガス体積流量 (温度考慮, 理想気体)	7.818×10^{-5}	L/min
HNO ₃ /Ru 設定値	100	mol/mol	HNO ₃ /Ru 試験値	71	mol/mol
H ₂ O/Ru 設定値	2700	mol/mol	H ₂ O/Ru 試験値	1918	mol/mol
HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.037037037	mol/mol	HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.037	mol/mol
硝酸水溶液中 HNO ₃	3.57	mol%	硝酸水溶液中 HNO ₃	3.57	mol%
供給硝酸水溶液 HNO ₃ 濃度	1.94	mol/L	供給 HNO ₃ 濃度	1.94	M
硝酸水溶液中 HNO ₃	11.45	wt%	硝酸水溶液中 HNO ₃	11.46	wt%
HNO ₃ 供給速度	1.600×10^{-4}	mol/min	HNO ₃ 供給速度	1.598×10^{-4}	mol/min
HNO ₃ 供給速度	0.010	g/min	HNO ₃ 供給速度	0.010	g/min
HNO ₃ 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.006	L/min	HNO ₃ 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.006	L/min
HNO ₃ 供給濃度	2.579×10^{-4}	mol/L	HNO ₃ 供給濃度	2.576×10^{-4}	mol/L
H ₂ O 供給速度	4.320×10^{-3}	mol/min	H ₂ O 供給速度	4.321×10^{-3}	mol/min
H ₂ O 供給速度	0.078	g/min	H ₂ O 供給速度	0.078	g/min
H ₂ O 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.150	L/min	H ₂ O 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.150	L/min
H ₂ O 供給濃度	0.007	mol/L	H ₂ O 供給濃度	0.007	mol/L
硝酸水溶液供給速度	0.088	g/min	硝酸水溶液供給速度	0.088	g/min
硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.065	g/cm ³	硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.065	g/cm ³
硝酸水溶液供給速度	82.5	ul/min	硝酸水溶液供給速度	82.5	ul/min
蒸気量 (理想気体換算)	0.155	L/min	蒸気量 (理想気体換算)	0.155	L/min
検体ガス合計体積流量	0.620	L/min	合計体積流量	0.620	L/min
検体ガス合計体積流量	6.204×10^{-4}	m ³ /min	検体ガス合計体積流量	6.204×10^{-4}	m ³ /min
セル内径 (固定値)	1.3	cm	セル内径	1.3	cm
セル長さ (固定値)	45	cm	セル長さ	45	cm
セル部体積	59.73	cm ³	セル部体積	59.730	cm ³
セル部体積	5.973×10^{-2}	L	セル部体積	5.973×10^{-2}	L
流路内径	0.8	cm	流路内径	0.8	cm
流路長さ	60	cm	流路長さ	60	cm
流路部体積	30.16	cm ³	流路部体積	30.16	cm ³
流路部体積	3.016×10^{-2}	L	流路部体積	3.016×10^{-2}	L
フローセル全体体積	89.89	cm ³	フローセル全体体積	89.89	cm ³
フローセル全体体積	8.989×10^{-2}	L	フローセル全体体積	8.989×10^{-2}	L
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	2.318×10^{-7}	mol	フローセル内 Ru 量 (Ru 供給速度から計算した見込み量)	3.264×10^{-7}	mol
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	23.432	μg	セル内硝酸洗浄+水洗浄回収 Ru	2.883×10^{-7}	mol
全 Ru 回収時溶液中 Ru 濃度	260.678	ppb、ug/L	セル内ペルオキシ処理回収 Ru	6.975E-09	mol
			回収率	90.443	%

(2) Exp. 10 試験結果

Exp. 10 試験 (Exp. 2 試験系から Ru のみを除いた試験系) について、 NO_2 の極大吸収波長である 400 nm の経時変化を図 2-42 に示す。図 2-42 では Exp. 2 のスペクトル分離結果から得られた NO_2 の 400 nm の吸光度を比較対象として表記している。Exp. 2 の解析結果と Exp. 10 の試験結果を比較すると、Exp. 2 の NO_2 の生成速度が早い結果となった。

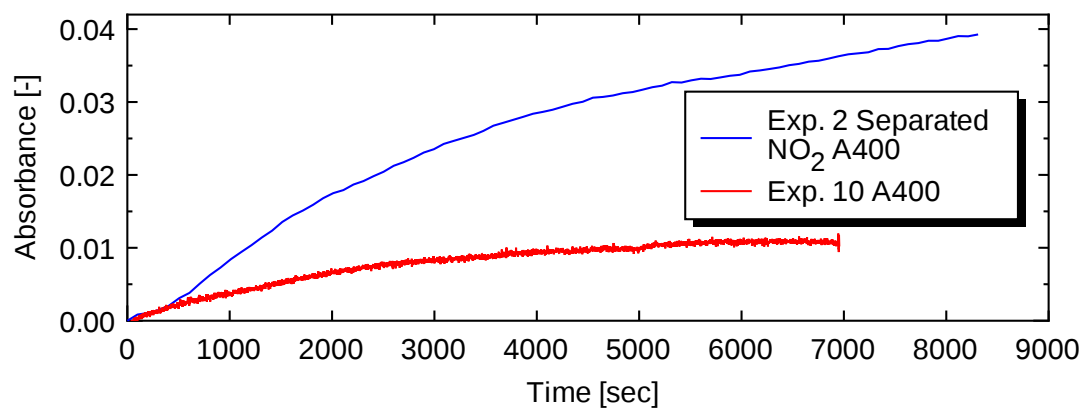


図 2-42 Exp. 2 及び Exp. 10 の NO_2 生成挙動の比較

2.3.2.3. Exp. 3 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/15,000, 150 °C) 及び Exp. 11 試験結果

(1) Exp. 3 試験結果

Exp. 3 試験で得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 2-43 に示す。また、306 nm 及び 400 nm の吸光度の経時変化を図 2-44 に示す。約 7200 sec の試験時間を通じて、RuO₄ の UV 吸収スペクトルについて顕著な減少は観測されなかった。一方で、400 nm 付近の吸光度が経時的に上昇しているのが観測された。Exp. 1 の場合と同様に、この成分は NO₂ であると仮定し、2.2.4 項に示す手法を用いて、2.2.4 項に示す手法を用いて、試験結果のスペクトルから RuO₄ と NO₂ のスペクトル成分の分離を試みた。試験時間 0 sec~7200 sec で得られたスペクトルの分離結果を図 2-45 ~ 図 2-49 に示す。分離したスペクトルから算出した合成スペクトルと、試験結果のスペクトルは、吸光度でおよそ 0.003 程度の差異があったものの、減少の傾向を観測することは可能であった。各測定時間で得られた UV 吸収スペクトルについて同様のスペクトル分離を行い、RuO₄ の 306 nm における吸光度と、NO₂ の 400 nm における吸光度の経時変化を示したものが図 2-50 である。試験開始直後 (およそ 100 sec まで) に試験操作由来の温度変化によるノイズと考えられる吸光度の増減が観測された。この領域を除き、RuO₄ の減少反応を一次反応であると仮定した場合の反応速度は $7.31 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 26 \text{ h}$) であった (図 2-51)。

また、結果一覧を表 2-7 に示す。セル内 Ru の回収を行った結果、硝酸洗浄による Ru 回収量は $7.80 \times 10^{-8} \text{ mol}$ であり、Ru 溶出液による Ru 回収量は $4.83 \times 10^{-9} \text{ mol}$ であった。2 つの Ru の回収量を比較すると、Ru 溶出液で回収された Ru はごくわずかであるから、RuO₂ として経路に沈着した Ru の割合は非常に低いことが分かる。この結果は、Exp. 3 試験の UV スペクトルの経時変化から得られた、「試験中に RuO₄ はその多くが化学形を保持する」という観測結果を支持するものである。Ru の回収率は 96.2% であった。

加えて、2.3.1.2 で得られた Ru 供給速度と 306 nm における吸光度の検量線 (図 2-17) から求めた Ru 供給速度は $4.60 \times 10^{-7} \text{ mol/min}$ であり、ガス吸収瓶への供給結果から算出した Ru 供給結果に対して 110.4% 程度であった。

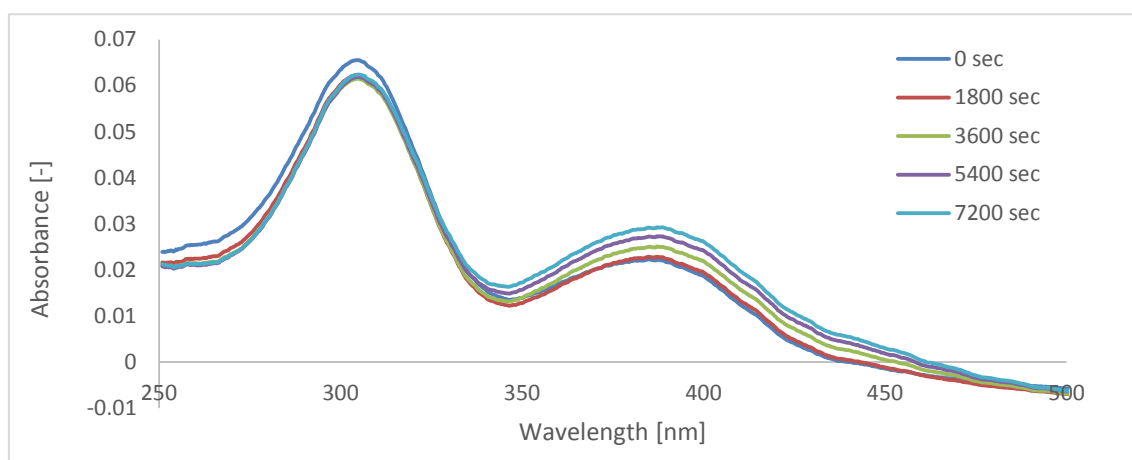


図 2-43 Exp. 3 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/15,000) UV 吸収スペクトル経時変化

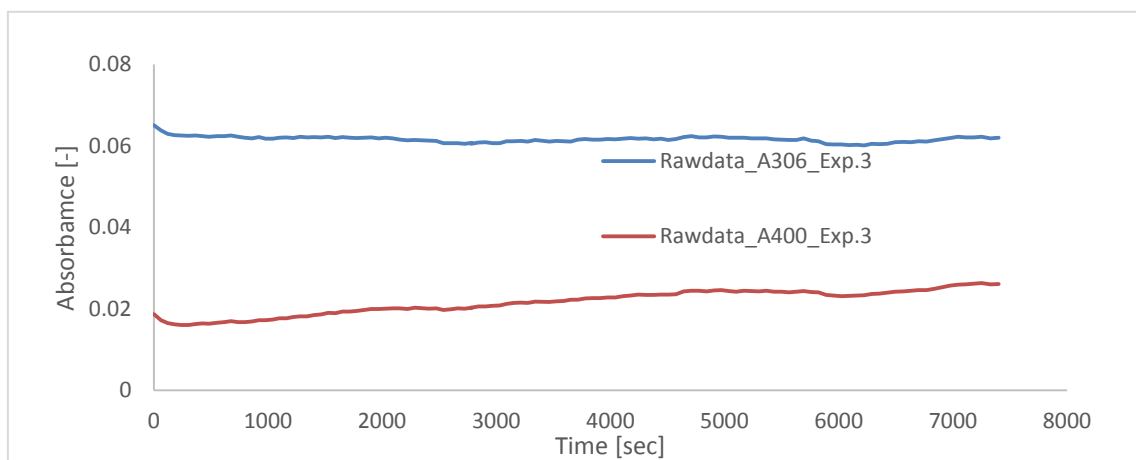


図 2-44 Exp. 3 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/100/15,000$) 吸光度経時変化

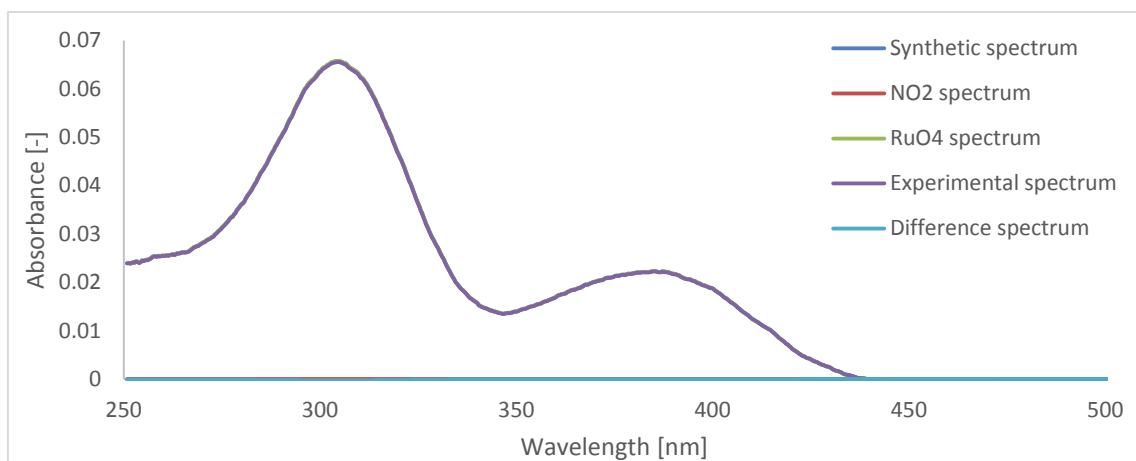


図 2-45 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 3, 0 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

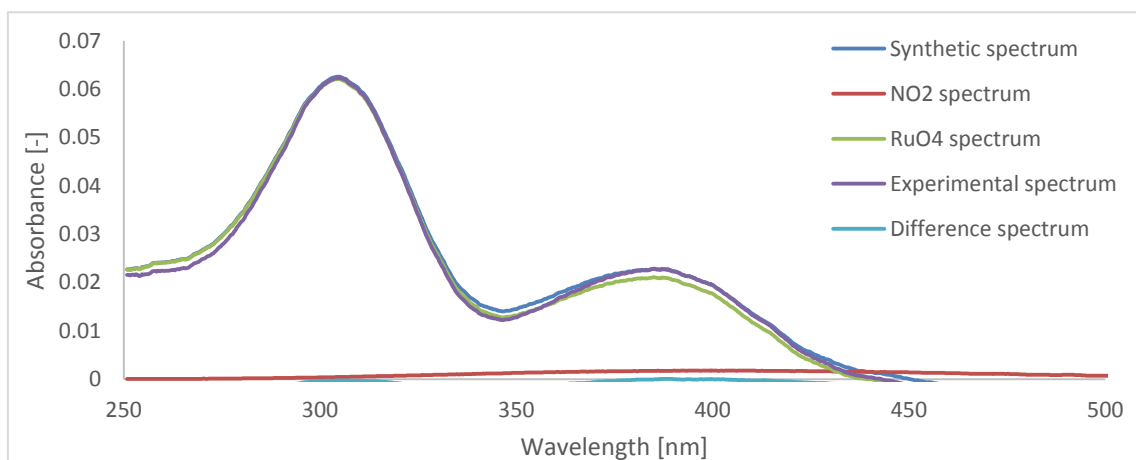


図 2-46 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 3, 1800 sec)

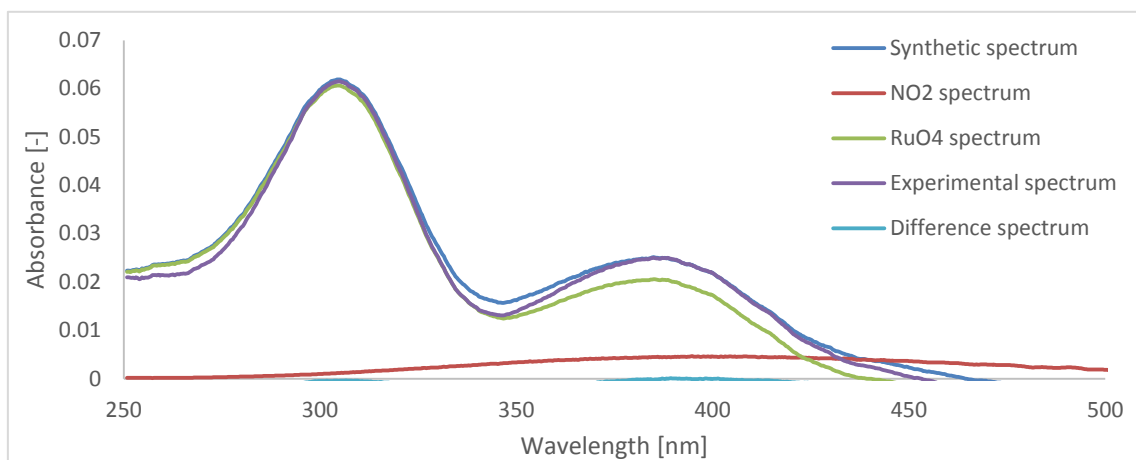


図 2-47 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 3, 3600 sec)

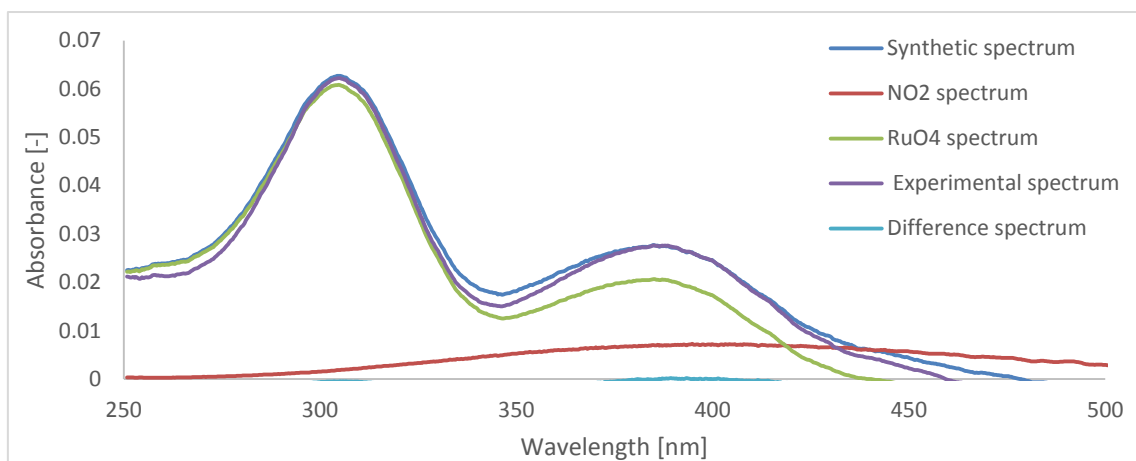


図 2-48 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 3, 5400 sec)

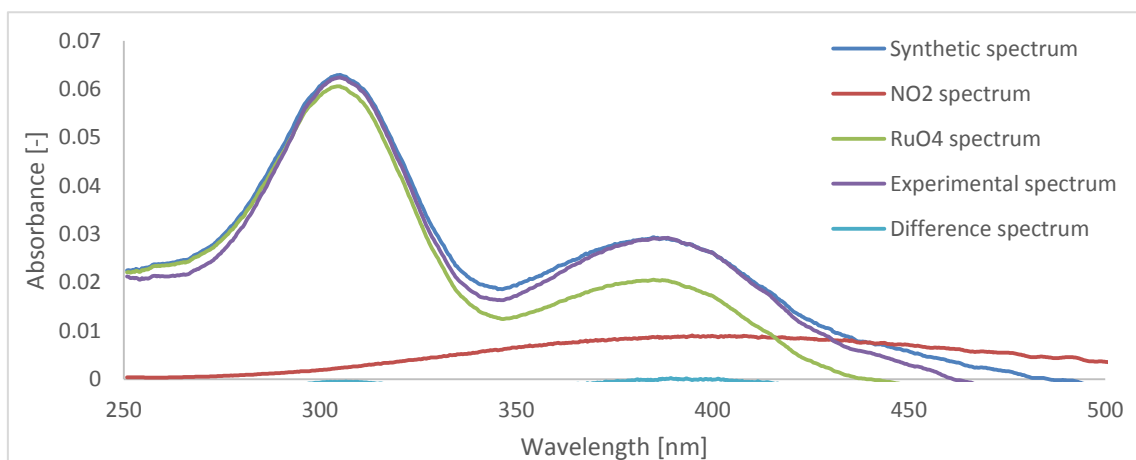


図 2-49 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 3, 7200 sec)

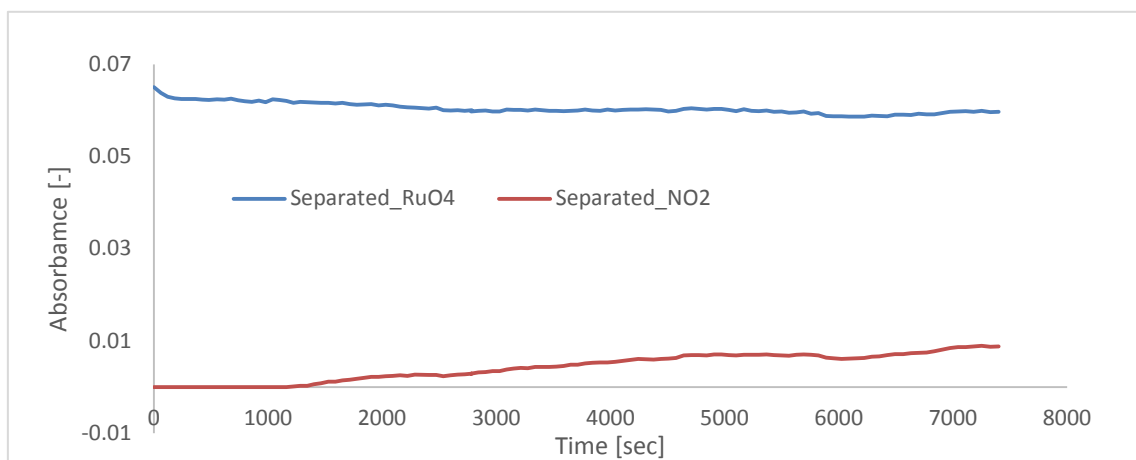


図 2-50 ピーク分離後 RuO_4 (306 nm) 及び NO_2 (400 nm) の吸光度経時変化 (Exp. 3)

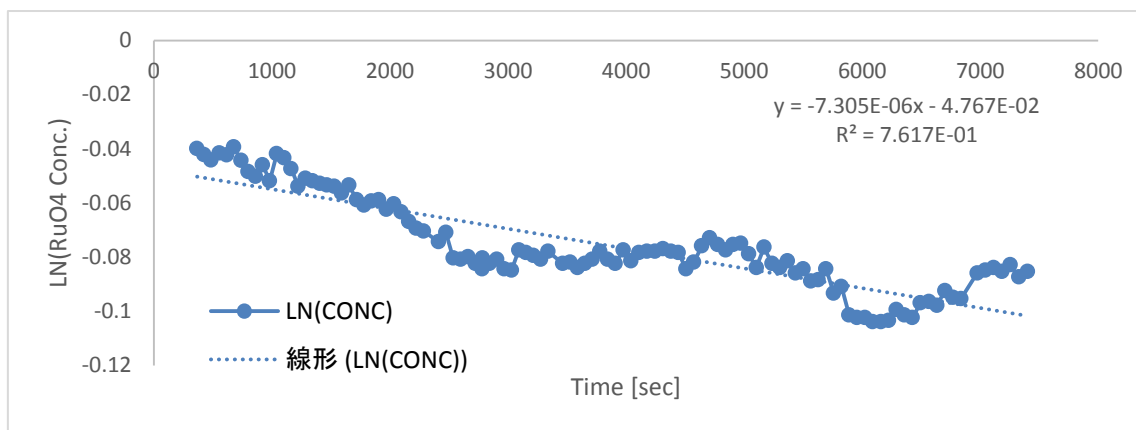


図 2-51 RuO_4 減少反応の速度定数の算出 (Exp. 3)

表 2-7 Exp. 3 試験条件及び試験結果比較表

試験前設定			試験後解析		
試験パラメータ	Exp. 3	単位	試験パラメータ	Exp. 3	単位
試験温度	150	°C	試験温度	150	°C
Ru 供給速度 (目標値)	3.200×10^{-7}	mol/min	Ru 供給速度 (実測値)	4.167×10^{-7}	mol/min
Ru 供給速度 (目標値)	3.234×10^{-5}	g/min	Ru 供給速度 (実測値)	4.212×10^{-5}	g/min
試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min	試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min
試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.02	NL/min	試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.02	NL/min
試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)	0.1	NL/min	試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)	0.1	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.220	NL/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.220	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	2.200×10^{-4}	Nm ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	2.200×10^{-4}	Nm ³ /min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.341	L/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.341	L/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	3.409×10^{-4}	m ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	3.409×10^{-4}	m ³ /min
Ru 供給濃度 (NL)	1.470×10^{-4}	g/NL	Ru 供給濃度 (NL)	1.915×10^{-4}	g/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	1.470×10^{-1}	g/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	1.915×10^{-1}	g/Nm ³
Ru 供給濃度 (NL)	1.455×10^{-6}	mol/NL	Ru 供給濃度 (NL)	1.894×10^{-6}	mol/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	1.455×10^{-3}	mol/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	1.894×10^{-3}	mol/Nm ³
Ru 供給濃度 (Nm ³ , 理想気体)	3.258E+01	ppm、ml/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³ , 理想気体)	4.243E+01	ppm、ml/Nm ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	6.360×10^{-5}	g/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	8.284×10^{-5}	g/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	6.360×10^{-2}	g/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	8.284×10^{-2}	g/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	6.292×10^{-7}	mol/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	8.196×10^{-7}	mol/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	6.292×10^{-4}	mol/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	8.196×10^{-4}	mol/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮, 理想気体)	50.484	ppm、ml/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮, 理想気体)	65.746	ppm、ml/m ³
Ru ガス体積流量 (温度考慮, 理想気体)	1.110×10^{-5}	L/min	Ru ガス体積流量 (温度考慮, 理想気体)	1.446×10^{-5}	L/min
HNO ₃ /Ru 設定値	100	mol/mol	HNO ₃ /Ru 試験値	78	mol/mol
H ₂ O/Ru 設定値	15000	mol/mol	H ₂ O/Ru 試験値	11510	mol/mol
HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.0067	mol/mol	HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.007	mol/mol
硝酸水溶液中 HNO ₃	0.66	mol%	硝酸水溶液中 HNO ₃	0.67	mol%
供給硝酸水溶液 HNO ₃ 濃度	0.37	mol/L	供給 HNO ₃ 濃度	0.37	M
硝酸水溶液中 HNO ₃	2.33	wt%	硝酸水溶液中 HNO ₃	2.30	wt%
HNO ₃ 供給速度	3.200×10^{-5}	mol/min	HNO ₃ 供給速度	3.232×10^{-5}	mol/min
HNO ₃ 供給速度	0.002	g/min	HNO ₃ 供給速度	0.002	g/min
HNO ₃ 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.001	L/min	HNO ₃ 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.001	L/min
HNO ₃ 供給濃度	6.292×10^{-5}	mol/L	HNO ₃ 供給濃度	6.357×10^{-5}	mol/L
H ₂ O 供給速度	4.800×10^{-3}	mol/min	H ₂ O 供給速度	4.797×10^{-3}	mol/min
H ₂ O 供給速度	0.086	g/min	H ₂ O 供給速度	0.086	g/min
H ₂ O 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.167	L/min	H ₂ O 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.166	L/min
H ₂ O 供給濃度	0.009	mol/L	H ₂ O 供給濃度	0.009	mol/L
硝酸水溶液供給速度	0.088	g/min	硝酸水溶液供給速度	0.088	g/min
硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.012	g/cm ³	硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.012	g/cm ³
硝酸水溶液供給速度	87.3	ul/min	硝酸水溶液供給速度	87.3	ul/min
蒸気量 (理想気体換算)	0.168	L/min	蒸気量 (理想気体換算)	0.168	L/min
検体ガス合計体積流量	0.509	L/min	合計体積流量	0.508	L/min
検体ガス合計体積流量	5.086×10^{-4}	m ³ /min	検体ガス合計体積流量	5.085×10^{-4}	m ³ /min
セル内径 (固定値)	1.3	cm	セル内径	1.3	cm
セル長さ (固定値)	45	cm	セル長さ	45	cm
セル部体積	59.73	cm ³	セル部体積	59.730	cm ³
セル部体積	5.973×10^{-2}	L	セル部体積	5.973×10^{-2}	L
流路内径	0.8	cm	流路内径	0.8	cm
流路長さ	90	cm	流路長さ	90	cm
流路部体積	45.24	cm ³	流路部体積	45.24	cm ³
流路部体積	4.524×10^{-2}	L	流路部体積	4.524×10^{-2}	L
フローセル全体体積	104.97	cm ³	フローセル全体体積	104.97	cm ³
フローセル全体体積	1.050×10^{-1}	L	フローセル全体体積	1.050×10^{-1}	L
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	6.605×10^{-8}	mol	フローセル内 Ru 量 (Ru 供給速度から計算した見込み量)	8.603×10^{-8}	mol
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	6.676	μg	セル内硝酸洗浄+水洗浄回収 Ru	7.797×10^{-8}	mol
全 Ru 回収時溶液中 Ru 濃度	63.595	ppb、ug/L	セル内ベルオキシ処理回収 Ru	4.825E-09	mol
			回収率	96.232	%

(2) Exp. 11 試験結果

Exp. 11 試験 (Exp. 3 試験系から Ru のみを除いた試験系) について、 NO_2 の極大吸収波長である 400 nm の経時変化を図 2-42 に示す。図 2-42 では Exp. 3 のスペクトル分離結果から得られた NO_2 の 400 nm の吸光度を比較対象として表記している。Exp. 3 の解析結果と Exp. 11 の試験結果を比較すると、Exp. 3 の NO_2 の生成速度が早い結果となった。

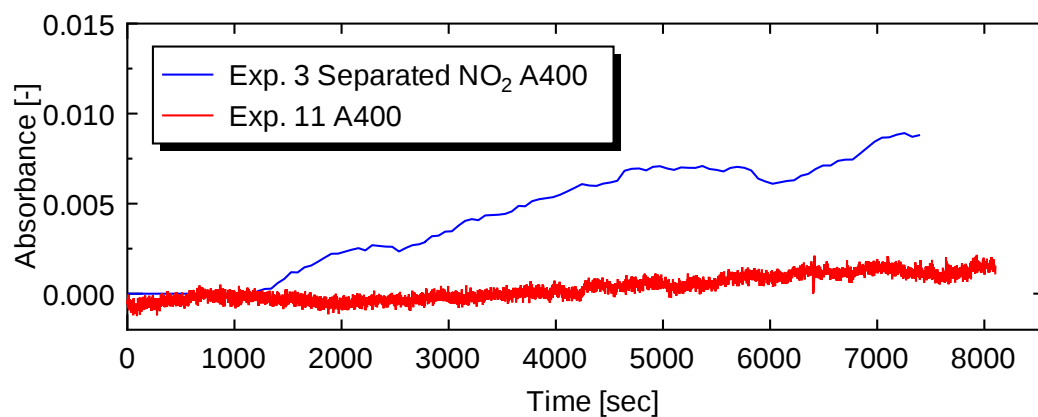


図 2-52 Exp. 3 及び Exp. 11 の NO_2 生成挙動の比較

2.3.2.4. Exp. 4 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/540/2700, 150 °C) 及び Exp. 12 試験結果

(1) Exp. 4 試験結果

Exp. 4 試験で得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 2-54 に示す。また、306 nm 及び 400 nm の吸光度の経時変化を図 2-54 に示す。約 7200 sec の試験時間を通じて、RuO₄ の UV 吸収スペクトルについて顕著な減少は観測されなかった。一方で、400 nm 付近の吸光度が経時的に上昇しているのが観測された。Exp. 1 の場合と同様に、この成分は NO₂ であると仮定し、2.2.4 項に示す手法を用いて、試験結果のスペクトルから RuO₄ と NO₂ のスペクトル成分の分離を試みた。試験時間 0 sec~7200 sec で得られたスペクトルの分離結果を図 2-55 ~ 図 2-59 に示す。分離したスペクトルから算出した合成スペクトルと、試験結果のスペクトルはよく一致した。各測定時間で得られた UV 吸収スペクトルについて同様のスペクトル分離を行い、RuO₄ の 306 nm における吸光度と、NO₂ の 400 nm における吸光度の経時変化を示したものが図 2-60 である。試験開始直後 (およそ 100 sec まで) に試験操作由来の温度変化によるノイズと考えられる吸光度の増減が観測された。この領域を除き、RuO₄ の減少反応を一次反応であると仮定した場合の反応速度 (k) は $k = 9.24 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ であった (図 2-61)。しかしながら、線形近似による k の導出では、 R^2 値は 0.758 であり、評価時間で k の値が変化するような結果となった。例えば上述の k は 0 ~ 7200 sec の試験結果から得られたものであるが、4000 sec ~ 7200 sec で同様の評価を行うと $k = 1.64 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 117 \text{ h}$) となった。本反応を二次反応であると仮定した場合のフィッティングを試みた (図 2-62)。こちら R^2 値は 0.765 と、不十分な線形近似が得られる結果となった。

また、結果一覧を表 2-8 に示す。セル内 Ru の回収を行った結果、硝酸洗浄による Ru 回収量は $2.24 \times 10^{-7} \text{ mol}$ であり、Ru 溶出液による Ru 回収量は $5.00 \times 10^{-10} \text{ mol}$ であった。2 つの Ru の回収量を比較すると、Ru 溶出液で回収された Ru はごくわずかであるから、RuO₂ として経路に沈着した Ru の割合は非常に低いことが分かる。この結果は、Exp. 4 試験の UV スペクトルの経時変化から得られた、「試験中に RuO₄ はその多くが化学形を保持する」という観測結果を支持するものである。Ru の回収率は 66.0% であった。これは封入したフローセルからの Ru の回収操作時に損出が生じたものと考えられる。

加えて、2.3.1.2 で得られた Ru 供給速度と 306 nm における吸光度の検量線 (図 2-17) から求めた Ru 供給速度は $1.905 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ であり、ガス吸収瓶への供給結果から算出した Ru 供給結果に対して 85.9% 程度であった。

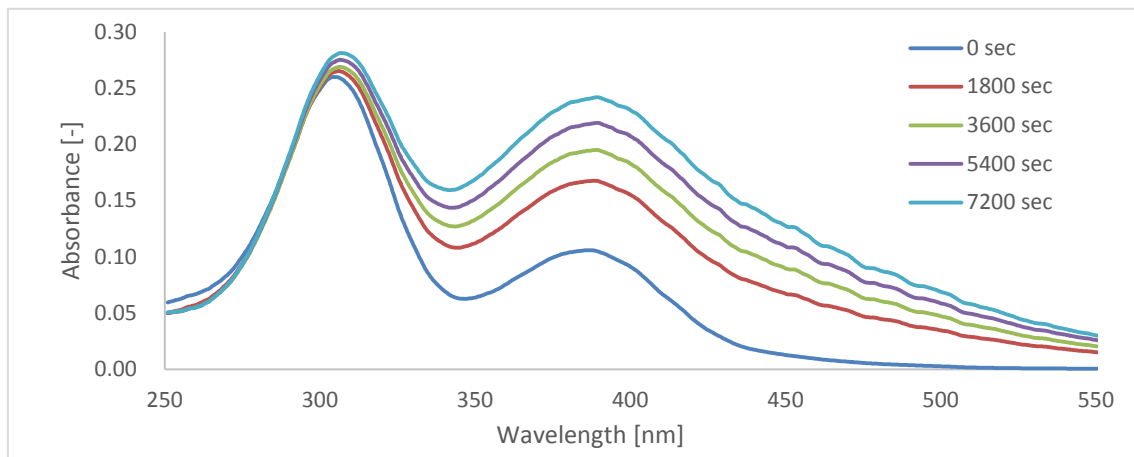


図 2-53 Exp. 4 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/540/2700$) UV 吸収スペクトル経時変化

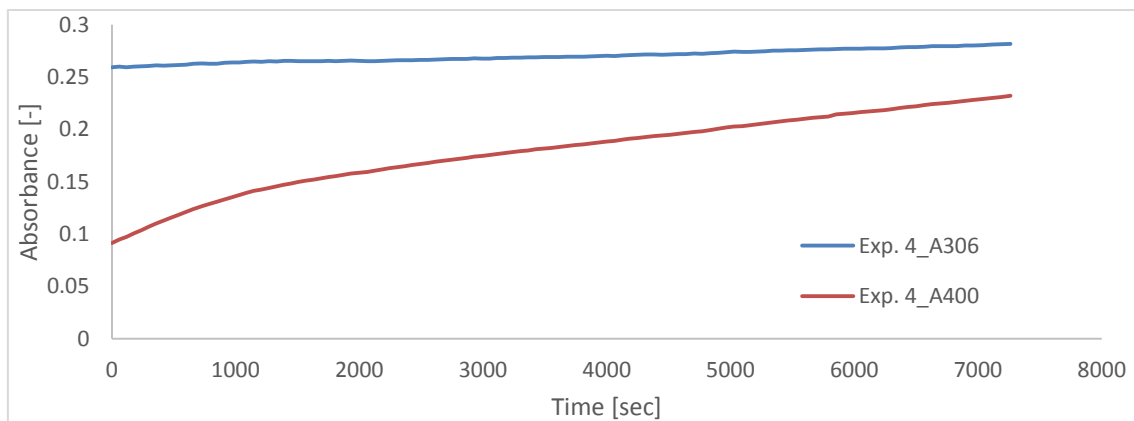


図 2-54 Exp. 4 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/540/2700$) 吸光度経時変化

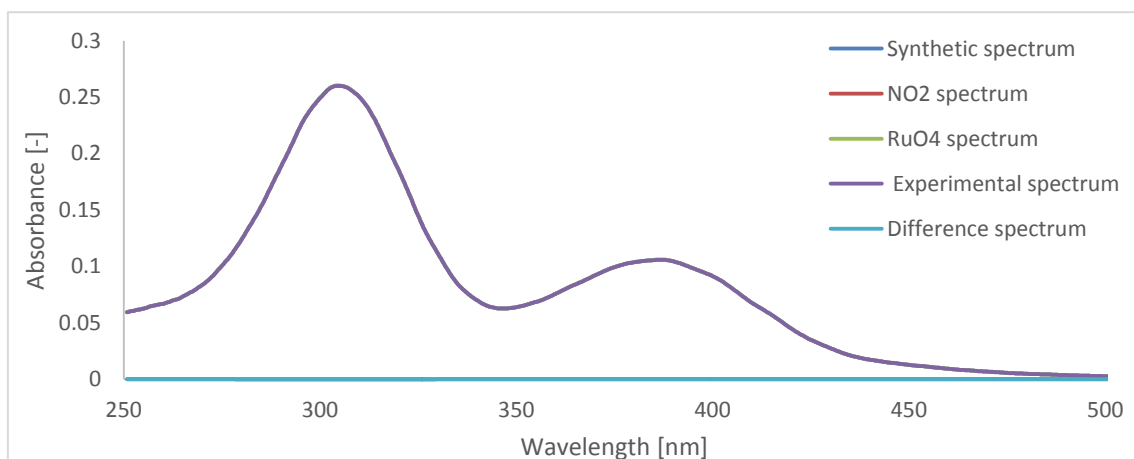


図 2-55 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 4, 0 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

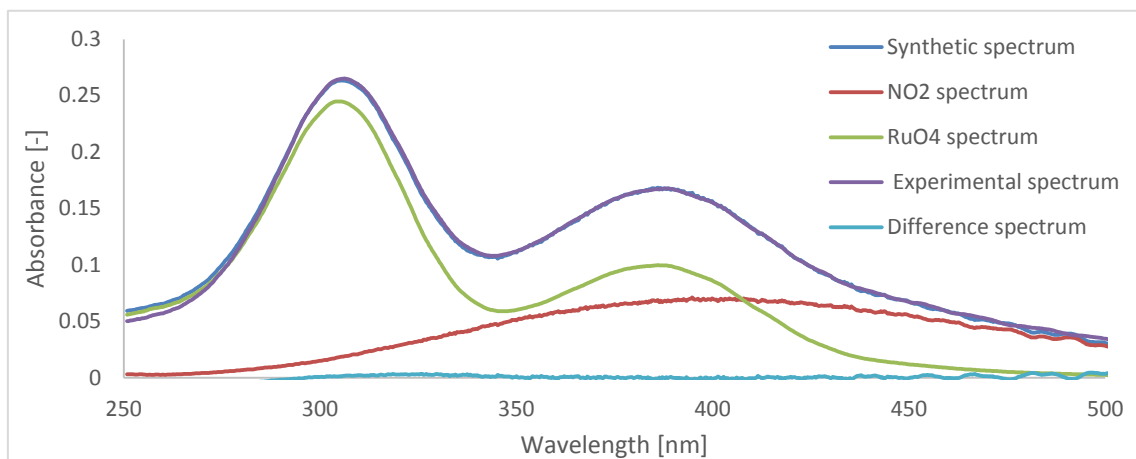


図 2-56 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 4, 1800 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

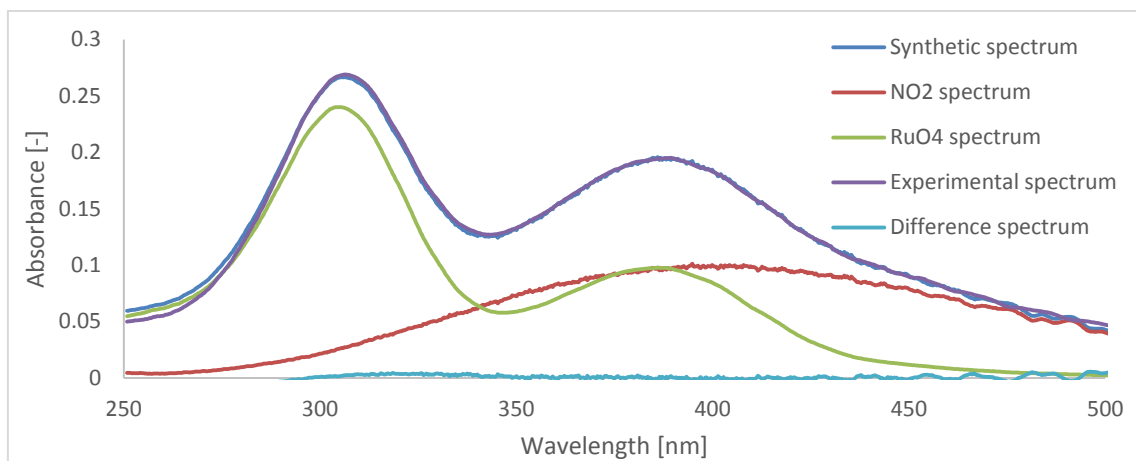


図 2-57 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 4, 3600 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

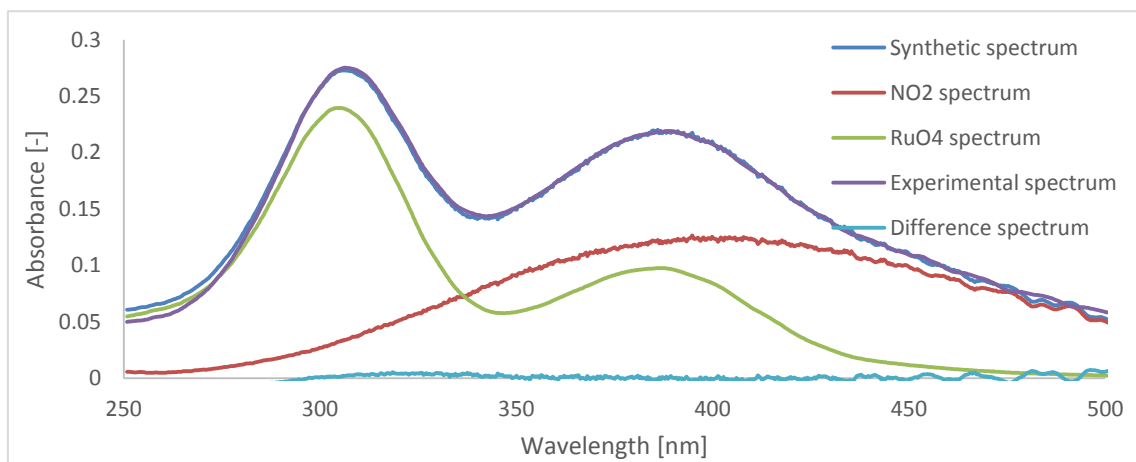


図 2-58 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 4, 5400 sec)

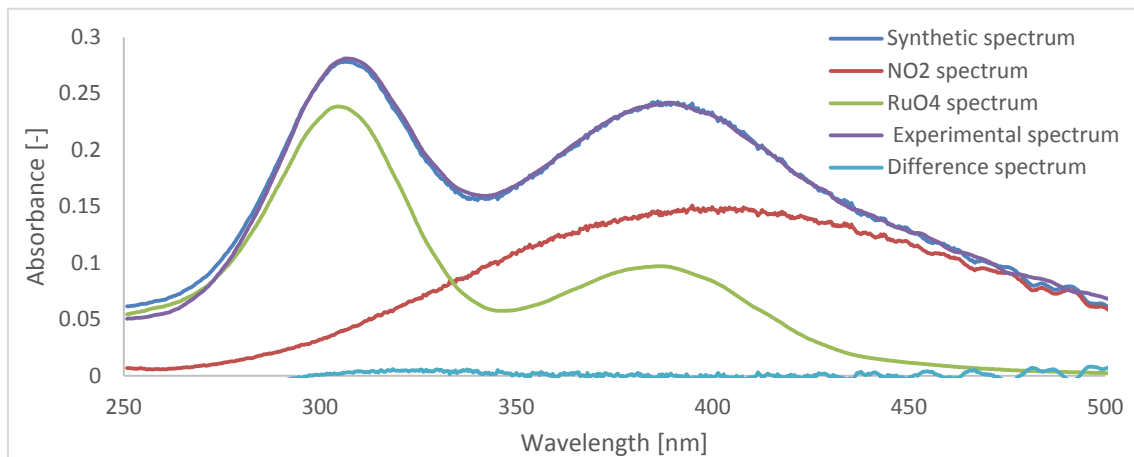


図 2-59 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 4, 7200 sec)

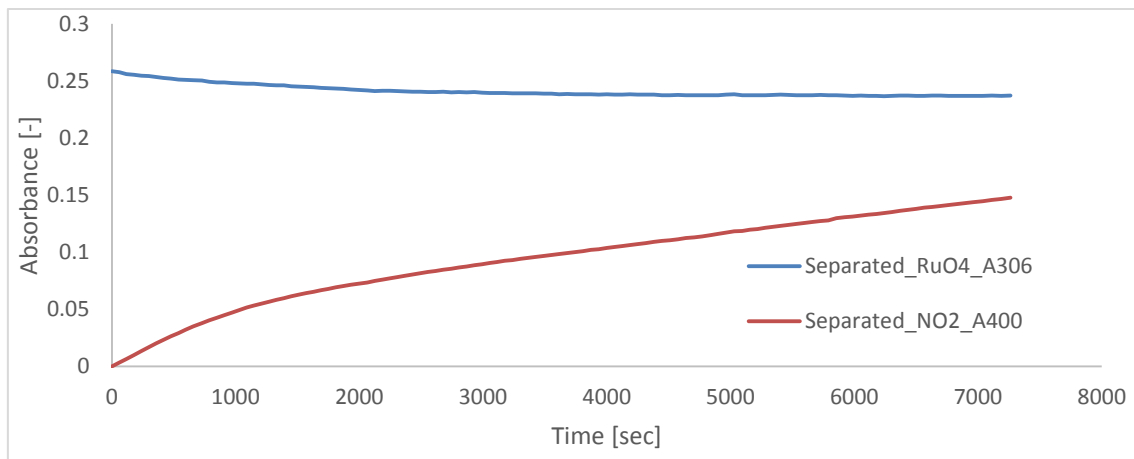


図 2-60 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm) 及び NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化 (Exp. 4)

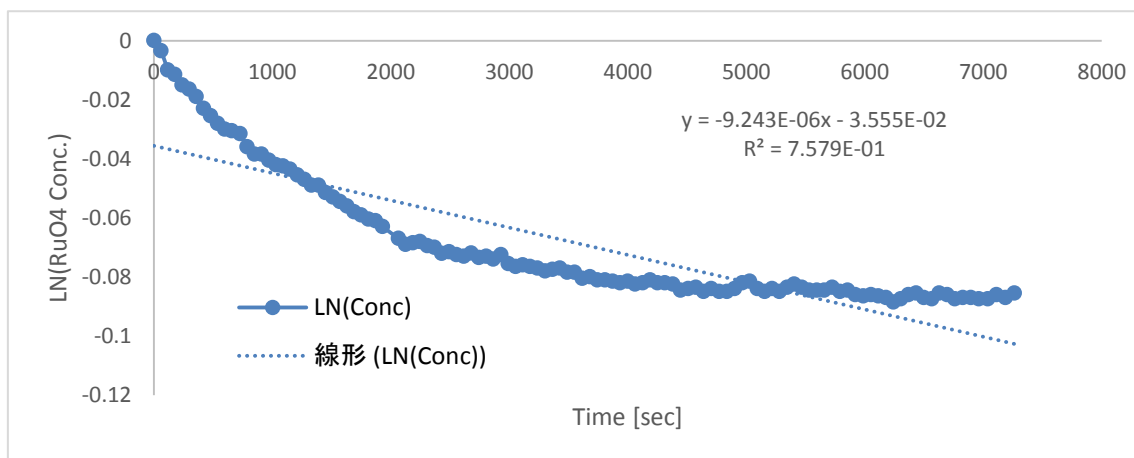


図 2-61 RuO₄ 減少反応の速度定数の算出 (Exp. 4)

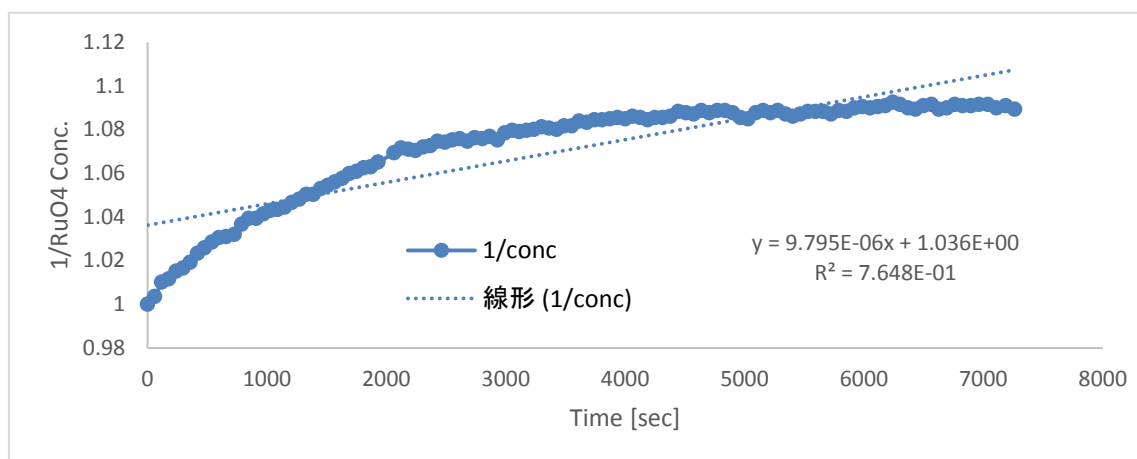


図 2-62 RuO_4 の減少反応が二次反応であると仮定した反応速度定数の算出 (Exp. 4)

表 2-8 Exp. 4 試験条件及び試験結果比較表

試験前設定			試験後解析		
試験パラメータ	Exp. 4	単位	試験パラメータ	Exp. 4	単位
試験温度	150	°C	試験温度	150	°C
Ru 供給速度 (目標値)	1.600×10^{-6}	mol/min	Ru 供給速度 (実測値)	2.217×10^{-6}	mol/min
Ru 供給速度 (目標値)	1.617×10^{-4}	g/min	Ru 供給速度 (実測値)	2.241×10^{-4}	g/min
試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min	試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min
試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.02	NL/min	試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.02	NL/min
試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)	0.1	NL/min	試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)	0.1	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.220	NL/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.220	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	2.200×10^{-4}	Nm ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	2.200×10^{-4}	Nm ³ /min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.341	L/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.341	L/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	3.409×10^{-4}	m ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	3.409×10^{-4}	m ³ /min
Ru 供給濃度 (NL)	7.351×10^{-4}	g/NL	Ru 供給濃度 (NL)	1.019×10^{-3}	g/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	7.351×10^{-1}	g/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	1.019×10^0	g/Nm ³
Ru 供給濃度 (NL)	7.273×10^{-6}	mol/NL	Ru 供給濃度 (NL)	1.008×10^{-5}	mol/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	7.273×10^{-3}	mol/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	1.008×10^{-2}	mol/Nm ³
Ru 供給濃度 (Nm ³ 、理想気体)	1.629×10^2	ppm、ml/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³ 、理想気体)	2.257×10^2	ppm、ml/Nm ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.105×10^{-4}	g/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	4.302×10^{-4}	g/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.105×10^{-1}	g/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	4.302×10^{-1}	g/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.072×10^{-6}	mol/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	4.256×10^{-6}	mol/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.072×10^{-3}	mol/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	4.256×10^{-3}	mol/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮、理想気体)	252.420	ppm、ml/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮、理想気体)	349.759	ppm、ml/m ³
Ru ガス体積流量 (温度考慮、理想気体)	5.552×10^{-5}	L/min	Ru ガス体積流量 (温度考慮、理想気体)	7.693×10^{-5}	L/min
HNO ₃ /Ru 設定値	540	mol/mol	HNO ₃ /Ru 試験値	390	mol/mol
H ₂ O/Ru 設定値	2700	mol/mol	H ₂ O/Ru 試験値	1949	mol/mol
HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.2	mol/mol	HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.200	mol/mol
硝酸水溶液中 HNO ₃	16.67	mol%	硝酸水溶液中 HNO ₃	16.67	mol%
供給硝酸水溶液 HNO ₃ 濃度	8.22	mol/L	供給 HNO ₃ 濃度	8.22	M
硝酸水溶液中 HNO ₃	41.19	wt%	硝酸水溶液中 HNO ₃	41.18	wt%
HNO ₃ 供給速度	8.640×10^{-4}	mol/min	HNO ₃ 供給速度	8.640×10^{-4}	mol/min
HNO ₃ 供給速度	0.054	g/min	HNO ₃ 供給速度	0.054	g/min
HNO ₃ 体積流量 (温度考慮、理想気体)	0.030	L/min	HNO ₃ 体積流量 (温度考慮、理想気体)	0.030	L/min
HNO ₃ 供給濃度	1.659×10^{-3}	mol/L	HNO ₃ 供給濃度	1.659×10^{-3}	mol/L
H ₂ O 供給速度	4.320×10^{-3}	mol/min	H ₂ O 供給速度	4.320×10^{-3}	mol/min
H ₂ O 供給速度	0.078	g/min	H ₂ O 供給速度	0.078	g/min
H ₂ O 体積流量 (温度考慮、理想気体)	0.150	L/min	H ₂ O 体積流量 (温度考慮、理想気体)	0.150	L/min
H ₂ O 供給濃度	0.008	mol/L	H ₂ O 供給濃度	0.008	mol/L
硝酸水溶液供給速度	0.132	g/min	硝酸水溶液供給速度	0.132	g/min
硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.259	g/cm ³	硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.259	g/cm ³
硝酸水溶液供給速度	105.0	ul/min	硝酸水溶液供給速度	105.0	ul/min
蒸気量 (理想気体換算)	0.180	L/min	蒸気量 (理想気体換算)	0.180	L/min
検体ガス合計体積流量	0.521	L/min	合計体積流量	0.521	L/min
検体ガス合計体積流量	5.208×10^{-4}	m ³ /min	検体ガス合計体積流量	5.209×10^{-4}	m ³ /min
セル内径 (固定値)	1.3	cm	セル内径	1.3	cm
セル長さ (固定値)	45	cm	セル長さ	45	cm
セル部体積	59.73	cm ³	セル部体積	59.730	cm ³
セル部体積	5.973×10^{-2}	L	セル部体積	5.973×10^{-2}	L
流路内径	0.8	cm	流路内径	0.8	cm
流路長さ	40	cm	流路長さ	40	cm
流路部体積	20.11	cm ³	流路部体積	20.11	cm ³
流路部体積	2.011×10^{-2}	L	流路部体積	2.011×10^{-2}	L
フローセル全体体積	79.84	cm ³	フローセル全体体積	79.84	cm ³
フローセル全体体積	7.984×10^{-2}	L	フローセル全体体積	7.984×10^{-2}	L
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	2.453×10^{-7}	mol	フローセル内 Ru 量 (Ru 供給速度から計算した見込み量)	3.398×10^{-7}	mol
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	24.788	µg	セル内硝酸洗浄+水洗浄回収 Ru	2.237×10^{-7}	mol
全 Ru 回収時溶液中 Ru 濃度	310.492	ppb、ug/L	セル内ペルオキシ処理回収 Ru	5.001×10^{-10}	mol
			回収率	65.981	%

(2) Exp. 12 試験結果

Exp. 12 試験 (Exp. 4 試験系から Ru のみを除いた試験系) について、 NO_2 の極大吸収波長である 400 nm の経時変化を図 2-63 に示す。図 2-63 では Exp. 4 のスペクトル分離結果から得られた NO_2 の 400 nm の吸光度を比較対象として表記している。Exp. 4 の解析結果と Exp. 12 の試験結果を比較すると、Exp. 4 の NO_2 の生成速度が早い結果となった。

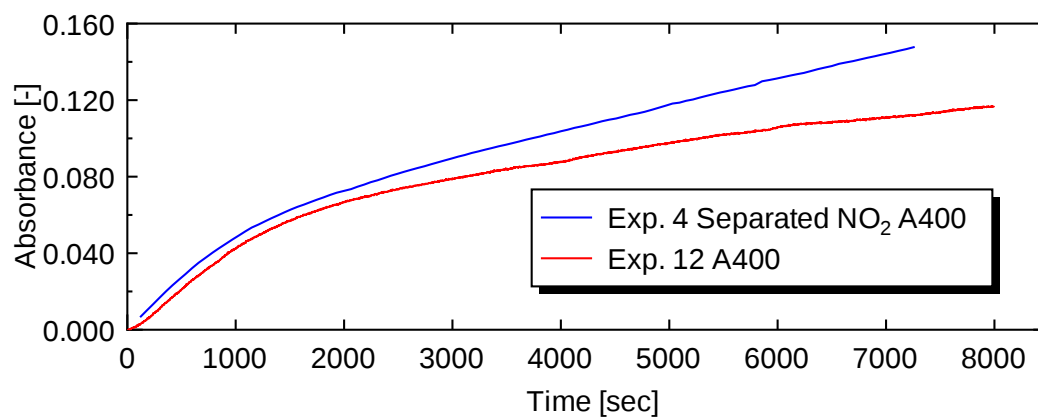


図 2-63 Exp. 4 及び Exp. 12 の NO_2 生成挙動の比較

2.3.2.5. Exp. 5 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/540/15,000, 150 °C) 及び Exp. 13 試験結果

(1) Exp. 5 試験結果

Exp. 5 試験で得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 2-64 に示す。また、306 nm 及び 400 nm の吸光度の経時変化を図 2-65 に示す。約 7200 sec の試験時間を通じて、RuO₄ の UV 吸収スペクトルについて顕著な減少は観測されなかった。一方で、400 nm 付近の吸光度が経時的に上昇しているのが観測された。Exp. 1 の場合と同様に、この成分は NO₂ であると仮定し、2.2.4 項に示す手法を用いて、試験結果のスペクトルから RuO₄ と NO₂ のスペクトル成分の分離を試みた。試験時間 0 sec~7200 sec で得られたスペクトルの分離結果を図 2-66 ~ 図 2-70 に示す。分離したスペクトルから算出した合成スペクトルと試験結果のスペクトルはよく一致した。各測定時間で得られた UV 吸収スペクトルについて同様のスペクトル分離を行い、RuO₄ の 306 nm における吸光度と、NO₂ の 400 nm における吸光度の経時変化を示したものが図 2-71 である。試験開始直後 (およそ 100 sec まで) に試験操作由来の温度変化によるノイズと考えられる吸光度の増減が観測された。この領域を除き、RuO₄ の減少反応を一次反応であると仮定した場合の反応速度は $7.92 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 22 \text{ h}$) であった (図 2-72)。

また、結果一覧を表 2-9 に示す。セル内 Ru の回収を行った結果、硝酸洗浄による Ru 回収量は $8.00 \times 10^{-7} \text{ mol}$ であり、Ru 溶出液による Ru 回収量は $4.12 \times 10^{-10} \text{ mol}$ であった。2 つの Ru の回収量を比較すると、Ru 溶出液で回収された Ru はごくわずかであるから、RuO₂ として経路に沈着した Ru の割合は非常に低いことが分かる。この結果は、Exp. 5 試験の UV スペクトルの経時変化から得られた、「試験中に RuO₄ はその多くが化学形を保持する」という観測結果を支持するものである。Ru の回収率は 93.5% であった。

2.3.1.2 で得られた Ru 供給速度と 306 nm における吸光度の検量線 (図 2-17) から求めた Ru 供給速度は $4.17 \times 10^{-7} \text{ mol/min}$ であり、ガス吸収瓶への供給結果から算出した Ru 供給結果に対して 99.7% 程度であった。

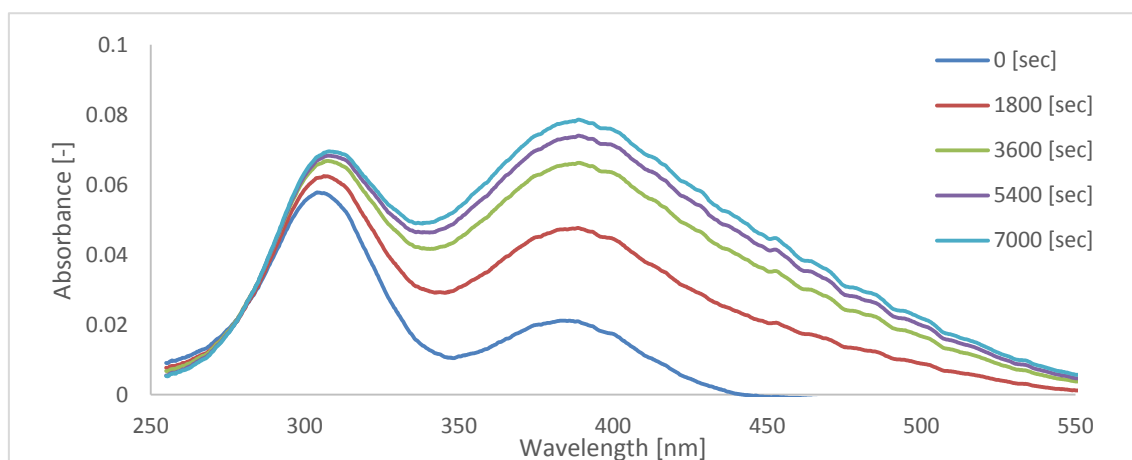


図 2-64 Exp. 5 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/540/15,000, 180 °C) UV 吸収スペクトル経時変化

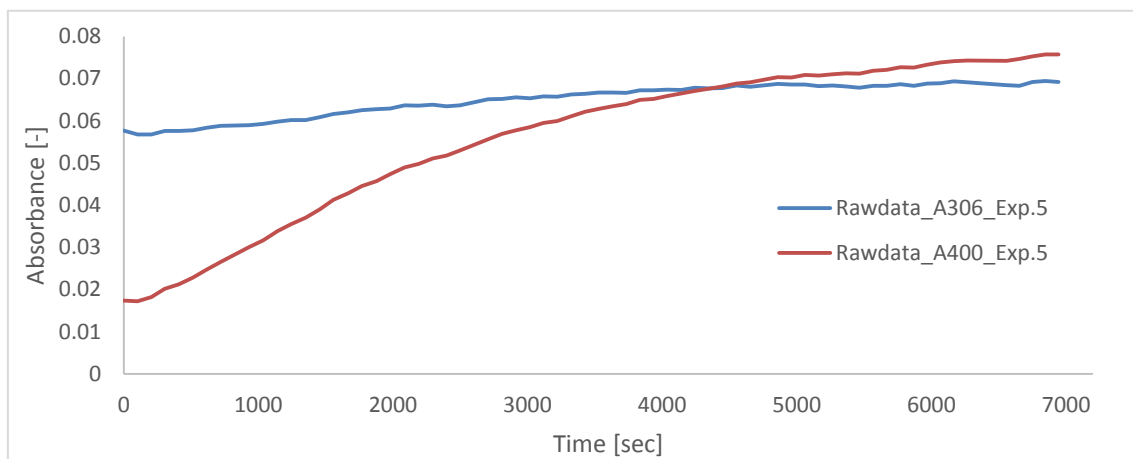


図 2-65 Exp. 5 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/540/15,000$) 吸光度経時変化

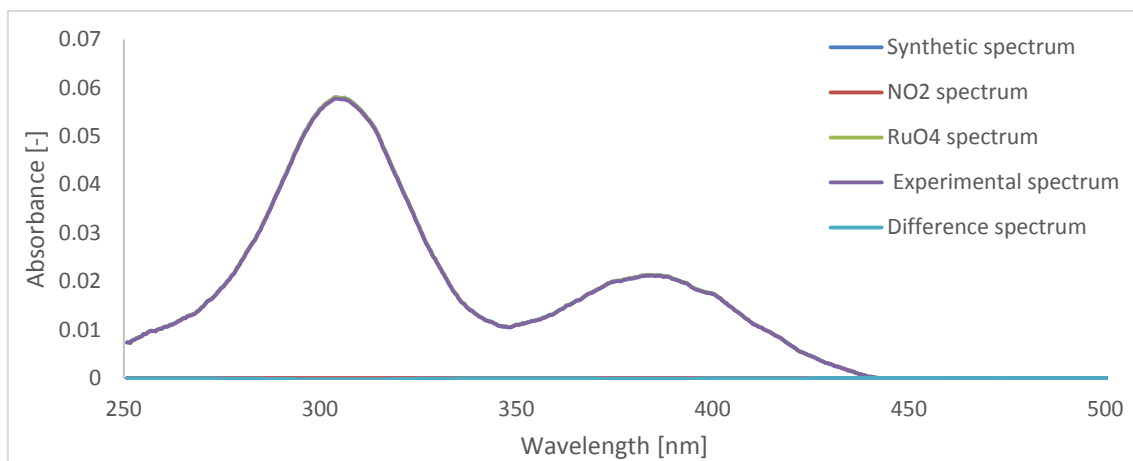


図 2-66 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 5, 0 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

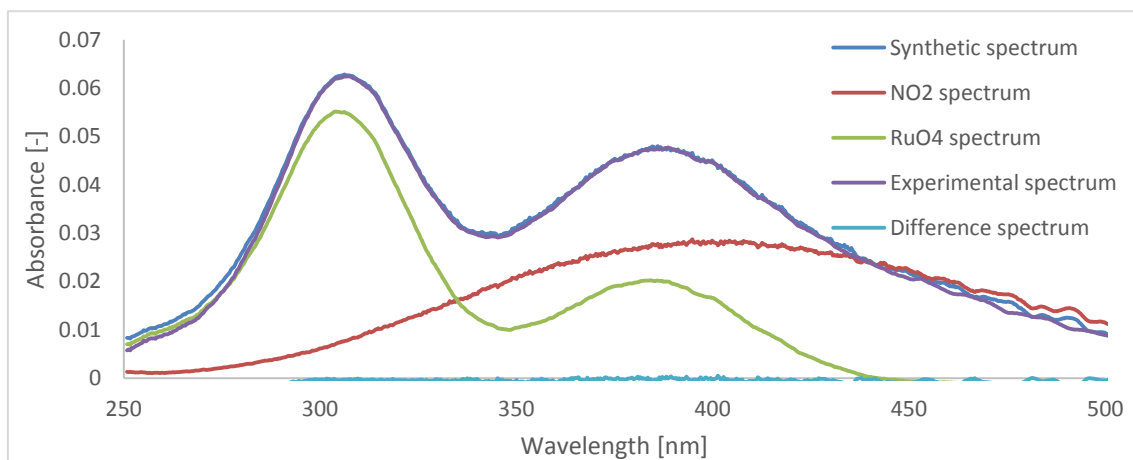


図 2-67 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 5, 1800 sec)

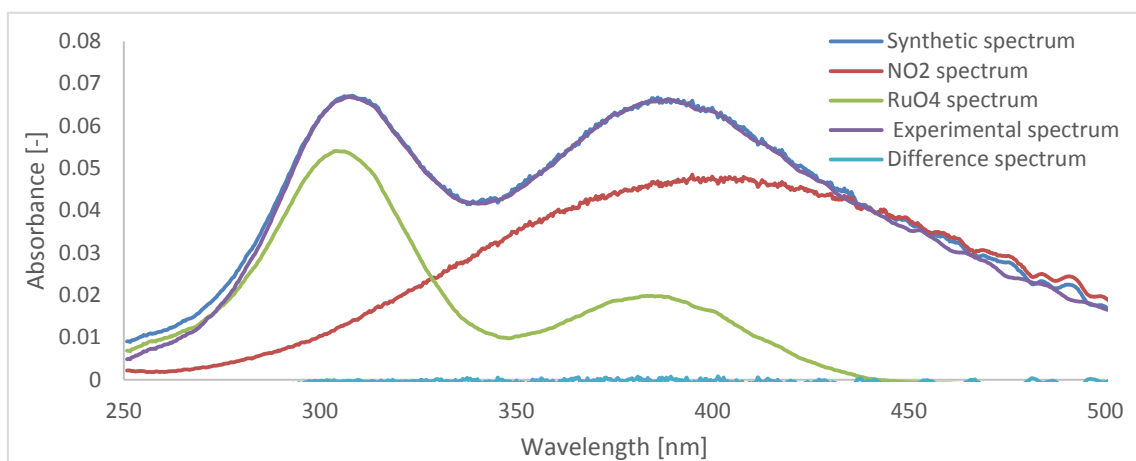


図 2-68 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 5, 3600 sec)

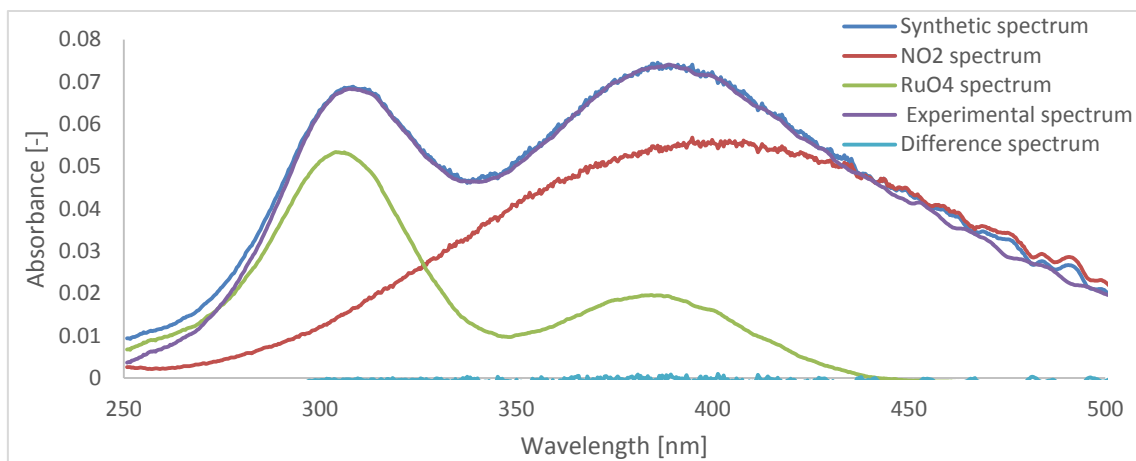


図 2-69 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 5, 5400 sec)

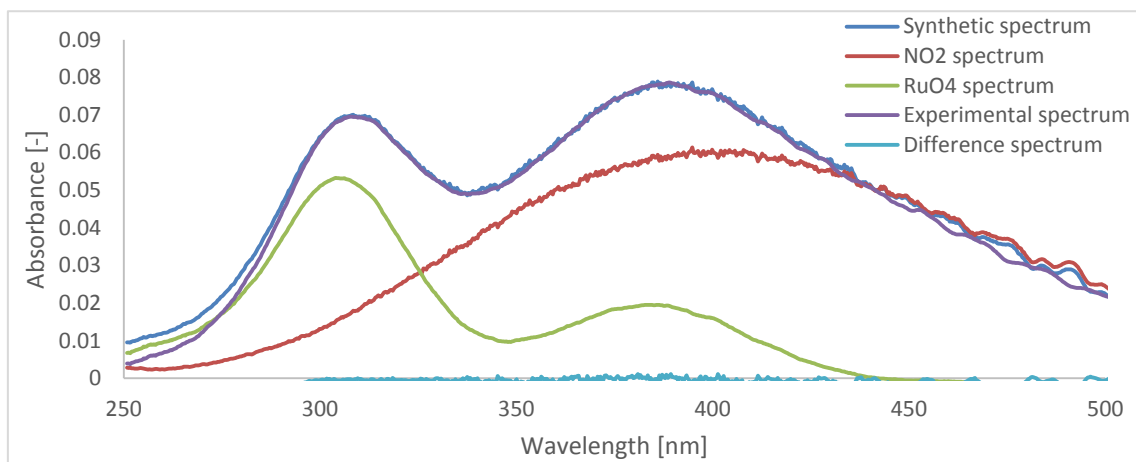


図 2-70 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 5, 7000 sec)

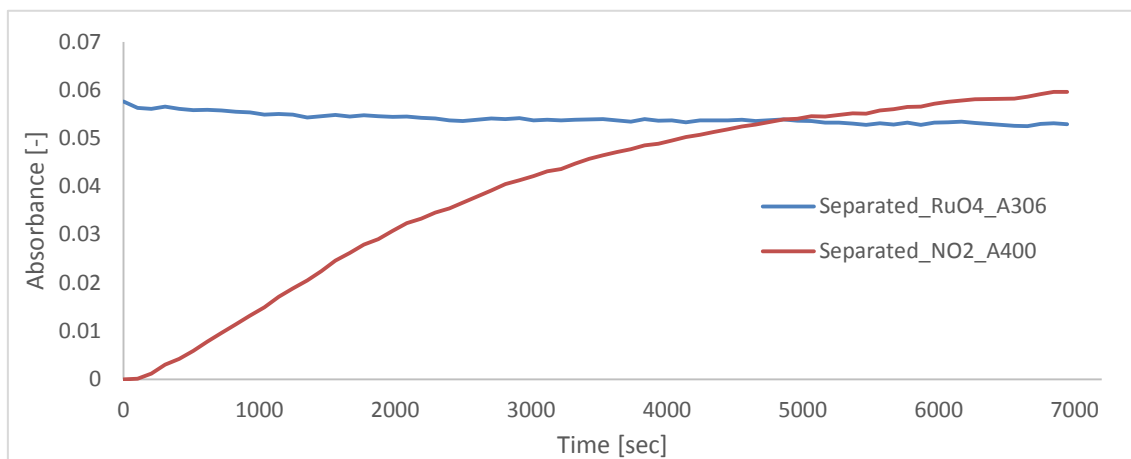


図 2-71 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm) 及び NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化 (Exp. 5)

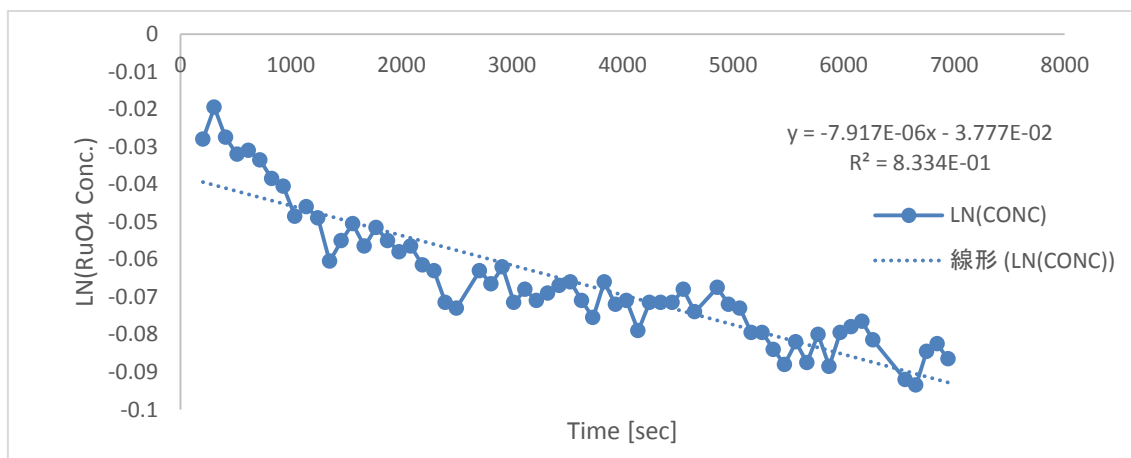


図 2-72 RuO₄ 減少反応の速度定数の算出 (Exp. 5)

表 2-9 Exp. 5 試験条件及び試験結果比較表

試験前設定			試験後解析		
試験パラメータ	Exp. 5	単位	試験パラメータ	Exp. 5	単位
試験温度	150	°C	試験温度	150	°C
Ru 供給速度 (目標値)	3.200×10^{-7}	mol/min	Ru 供給速度 (実測値)	4.182×10^{-7}	mol/min
Ru 供給速度 (目標値)	3.234×10^{-5}	g/min	Ru 供給速度 (実測値)	4.227×10^{-5}	g/min
試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min	試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min
試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.02	NL/min	試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.02	NL/min
試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)	0.1	NL/min	試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)	0.1	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.220	NL/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.220	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	2.200×10^{-4}	Nm ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	2.200×10^{-4}	Nm ³ /min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.341	L/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.341	L/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	3.409×10^{-4}	m ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	3.409×10^{-4}	m ³ /min
Ru 供給濃度 (NL)	1.470×10^{-4}	g/NL	Ru 供給濃度 (NL)	1.921×10^{-4}	g/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	1.470×10^{-1}	g/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	1.921×10^{-1}	g/Nm ³
Ru 供給濃度 (NL)	1.455×10^{-6}	mol/NL	Ru 供給濃度 (NL)	1.901×10^{-6}	mol/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	1.455×10^{-3}	mol/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	1.901×10^{-3}	mol/Nm ³
Ru 供給濃度 (Nm ³ 、理想気体)	3.258E+01	ppm、ml/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³ 、理想気体)	4.258E+01	ppm、ml/Nm ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	6.299×10^{-5}	g/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	8.234×10^{-5}	g/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	6.299×10^{-2}	g/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	8.234×10^{-2}	g/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	6.232×10^{-7}	mol/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	8.147×10^{-7}	mol/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	6.232×10^{-4}	mol/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	8.147×10^{-4}	mol/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮, 理想気体)	50.484	ppm、ml/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮, 理想気体)	65.980	ppm、ml/m ³
Ru ガス体積流量 (温度考慮, 理想気体)	1.110×10^{-5}	L/min	Ru ガス体積流量 (温度考慮, 理想気体)	1.451×10^{-5}	L/min
HNO ₃ /Ru 設定値	540	mol/mol	HNO ₃ /Ru 試験値	424	mol/mol
H ₂ O/Ru 設定値	15000	mol/mol	H ₂ O/Ru 試験値	11459	mol/mol
HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.036	mol/mol	HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.037	mol/mol
硝酸水溶液中 HNO ₃	3.47	mol%	硝酸水溶液中 HNO ₃	3.57	mol%
供給硝酸水溶液 HNO ₃ 濃度	1.89	mol/L	供給 HNO ₃ 濃度	1.94	M
硝酸水溶液中 HNO ₃	11.17	wt%	硝酸水溶液中 HNO ₃	11.46	wt%
HNO ₃ 供給速度	1.728×10^{-4}	mol/min	HNO ₃ 供給速度	1.772×10^{-4}	mol/min
HNO ₃ 供給速度	0.011	g/min	HNO ₃ 供給速度	0.011	g/min
HNO ₃ 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.006	L/min	HNO ₃ 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.006	L/min
HNO ₃ 供給濃度	3.365×10^{-4}	mol/L	HNO ₃ 供給濃度	3.453×10^{-4}	mol/L
H ₂ O 供給速度	4.800×10^{-3}	mol/min	H ₂ O 供給速度	4.792×10^{-3}	mol/min
H ₂ O 供給速度	0.086	g/min	H ₂ O 供給速度	0.086	g/min
H ₂ O 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.167	L/min	H ₂ O 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.166	L/min
H ₂ O 供給濃度	0.009	mol/L	H ₂ O 供給濃度	0.009	mol/L
硝酸水溶液供給速度	0.097	g/min	硝酸水溶液供給速度	0.097	g/min
硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.063	g/cm ³	硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.065	g/cm ³
硝酸水溶液供給速度	91.5	ul/min	硝酸水溶液供給速度	91.5	ul/min
蒸気量 (理想気体換算)	0.173	L/min	蒸気量 (理想気体換算)	0.172	L/min
検体ガス合計体積流量	0.513	L/min	合計体積流量	0.513	L/min
検体ガス合計体積流量	5.135×10^{-4}	m ³ /min	検体ガス合計体積流量	5.133×10^{-4}	m ³ /min
セル内径 (固定値)	1.3	cm	セル内径	1.3	cm
セル長さ (固定値)	45	cm	セル長さ	45	cm
セル部体積	59.73	cm ³	セル部体積	59.730	cm ³
セル部体積	5.973×10^{-2}	L	セル部体積	5.973×10^{-2}	L
流路内径	0.8	cm	流路内径	0.8	cm
流路長さ	90	cm	流路長さ	90	cm
流路部体積	45.24	cm ³	流路部体積	45.24	cm ³
流路部体積	4.524×10^{-2}	L	流路部体積	4.524×10^{-2}	L
フローセル全体体積	104.97	cm ³	フローセル全体体積	104.97	cm ³
フローセル全体体積	1.050×10^{-1}	L	フローセル全体体積	1.050×10^{-1}	L
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	6.542×10^{-8}	mol	フローセル内 Ru 量 (Ru 供給速度から計算した見込み量)	8.552×10^{-8}	mol
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	6.612	μg	セル内硝酸洗浄+水洗浄回収 Ru	7.955×10^{-8}	mol
全 Ru 回収時溶液中 Ru 濃度	62.990	ppb、ug/L	セル内ペルオキシ処理回収 Ru	4.117×10^{-10}	mol
			回収率	93.500	%

(2) Exp. 13 試験結果

Exp. 13 試験 (Exp. 5 試験系から Ru のみを除いた試験系) について、 NO_2 の極大吸収波長である 400 nm の経時変化を図 2-73 に示す。図 2-73 では Exp. 5 のスペクトル分離結果から得られた NO_2 の 400 nm の吸光度を比較対象として表記している。Exp. 5 の解析結果と Exp. 13 の試験結果を比較すると、Exp. 5 の NO_2 の生成速度が早い結果となった。

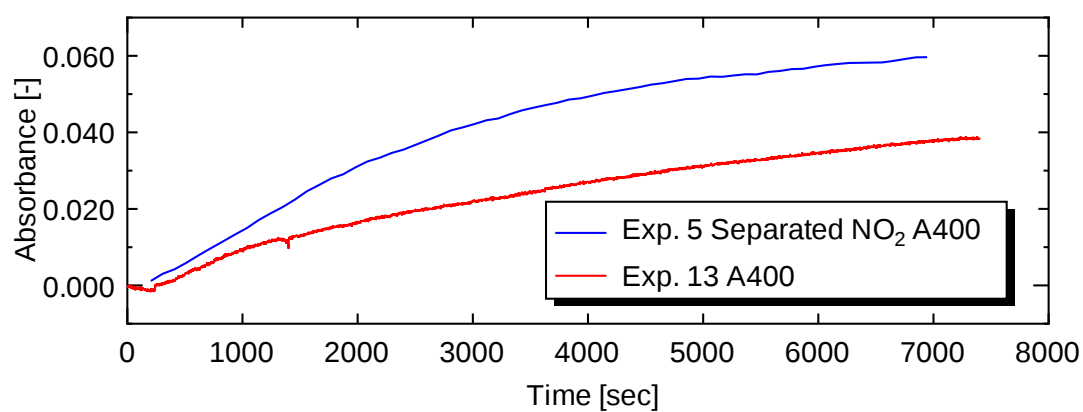


図 2-73 Exp. 5 及び Exp. 13 の NO_2 生成挙動の比較

2.3.2.6. Exp. 6 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/3,000/15,000, 150 °C) 及び Exp. 14 試験結果

(1) Exp. 6 試験結果

Exp. 6 試験で得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 2-74 に示す。また、306 nm 及び 400 nm の吸光度の経時変化を図 2-75 に示す。約 7200 sec の試験時間を通じて、RuO₄ の UV 吸収スペクトルについて顕著な減少は観測されなかった。一方で、400 nm 付近の吸光度が経時的に上昇しているのが観測され、1800 sec 程度から RuO₄ の吸収に比肩する程度の吸収スペクトルとなった。Exp. 1 の場合と同様に、この成分は NO₂ であると仮定し、2.2.4 項に示す手法を用いて、試験結果のスペクトルから RuO₄ と NO₂ のスペクトル成分の分離を試みた。試験時間 0 sec~7200 sec で得られたスペクトルの分離結果を図 2-76 ~ 図 2-80 に示す。分離したスペクトルから算出した合成スペクトルと試験結果のスペクトルはよく一致し、7200 sec における 306 nm の計算値と実測値の差異は吸光度で 1.7×10^{-6} であった。各測定時間で得られた UV 吸収スペクトルについて同様のスペクトル分離を行い、RuO₄ の 306 nm における吸光度と、NO₂ の 400 nm における吸光度の経時変化を示したものが図 2-81 である。

RuO₄ の減少は観測されず、投入時よりも吸光度が高く評価される結果となった。これは、本試験では NO₂ の吸収が RuO₄ に対して大きかったことから、これがピーク分離時の計算誤差の原因となり、図 2-81 のような RuO₄ の増加を示すようなグラフが得られたものと考えられる。傾きが負となる 5000 sec 以降のグラフのみでフィッティングを行い、RuO₄ の減少反応を一次反応であると仮定した場合の反応速度は $8.36 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 23 \text{ h}$) であり、R² 値は 0.705 であった (図 2-82)。

また、結果一覧を表 2-10 に示す。セル内 Ru の回収を行った結果、硝酸洗浄による Ru 回収量は $8.66 \times 10^{-8} \text{ mol}$ であり、Ru 溶出液による Ru 回収量は $1.14 \times 10^{-9} \text{ mol}$ であった。2 つの Ru の回収量を比較すると、Ru 溶出液で回収された Ru はごくわずかであるから、RuO₂ として経路に沈着した Ru の割合は非常に低いことが分かる。この結果は、Exp. 6 試験の UV スペクトルの経時変化から得られた、「試験中に RuO₄ はその多くが化学形を保持する」という観測結果を支持するものである。Ru の回収率は 99.1% であった。

2.3.1.2 で得られた Ru 供給速度と 306 nm における吸光度の検量線 (図 2-17) から求めた Ru 供給速度は $4.82 \times 10^{-7} \text{ mol/min}$ であり、ガス吸収瓶への供給結果から算出した Ru 供給結果に対して 105.5% 程度であった。

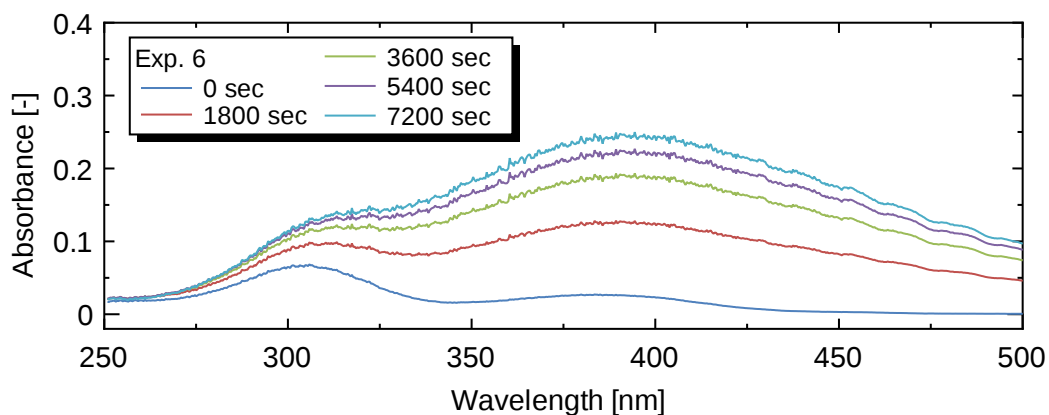


図 2-74 Exp. 6 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/3000/15000$, $150\text{ }^\circ\text{C}$) UV 吸収スペクトル経時変化

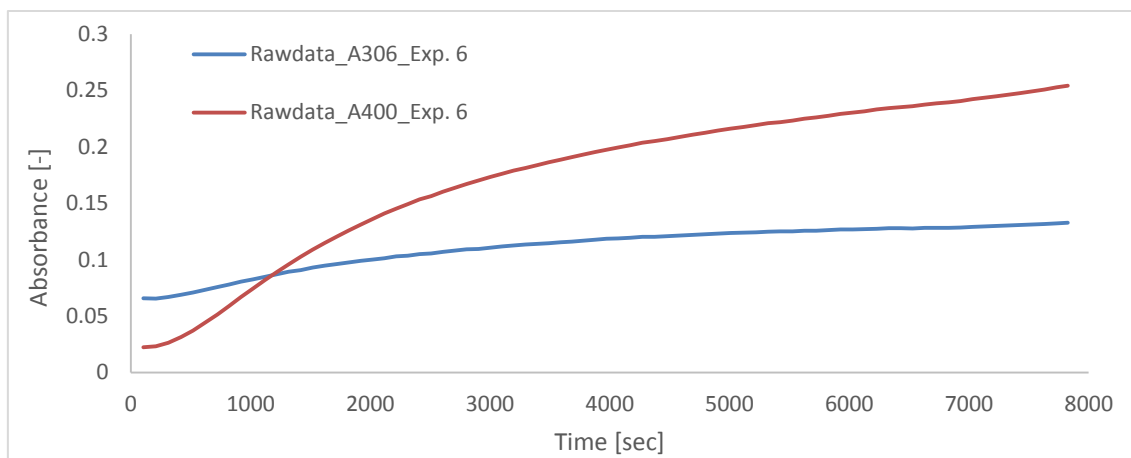


図 2-75 Exp. 6 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/3000/15000$, $150\text{ }^\circ\text{C}$) 吸光度経時変化

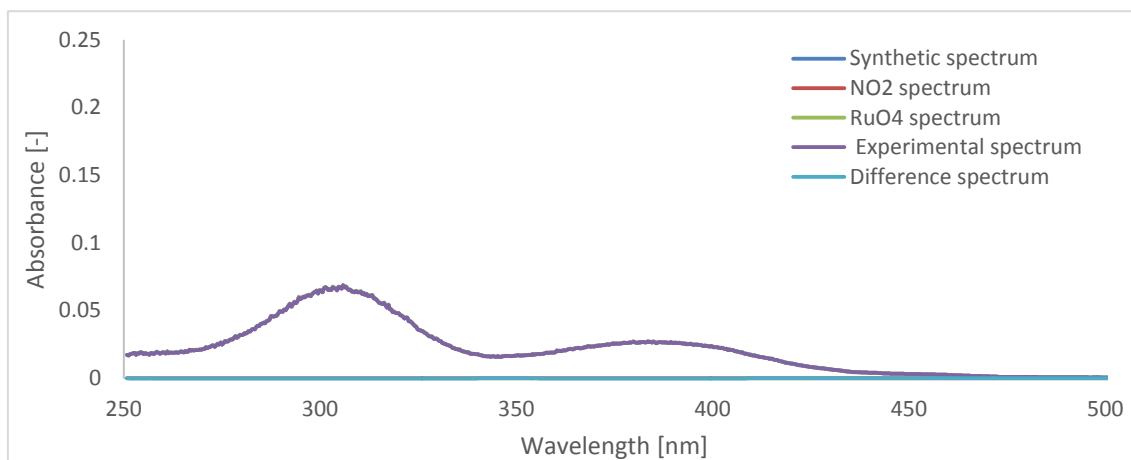


図 2-76 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 6, 0 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

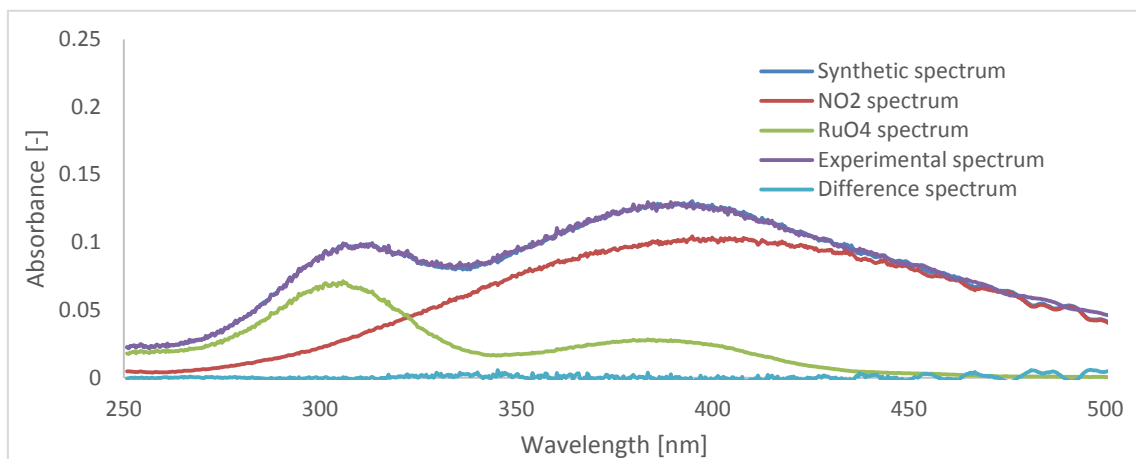


図 2-77 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 6, 1800 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

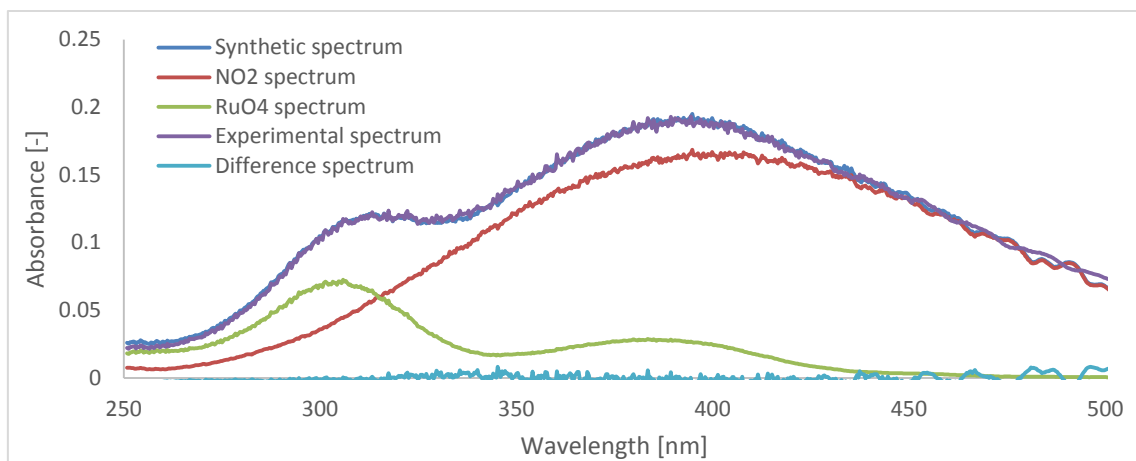


図 2-78 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 6, 3600 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

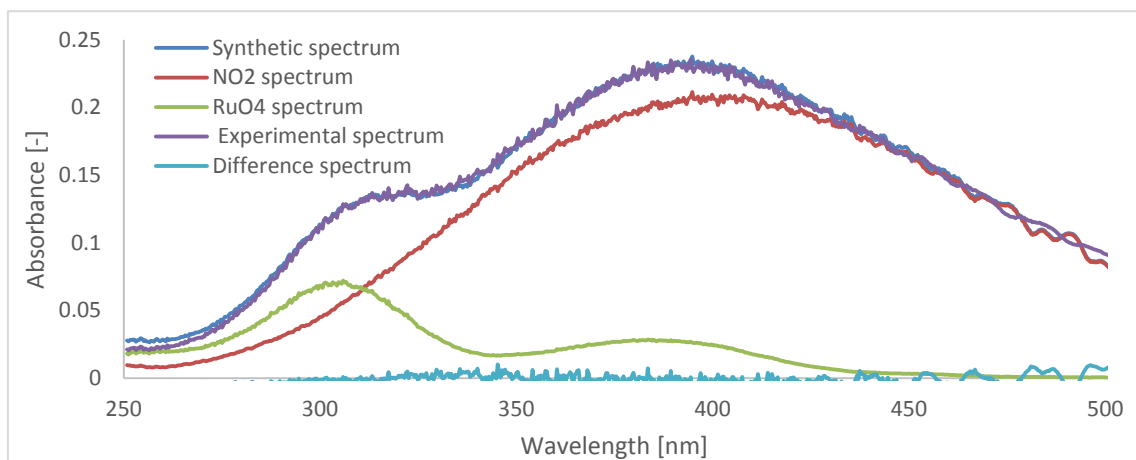


図 2-79 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 6, 5400 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

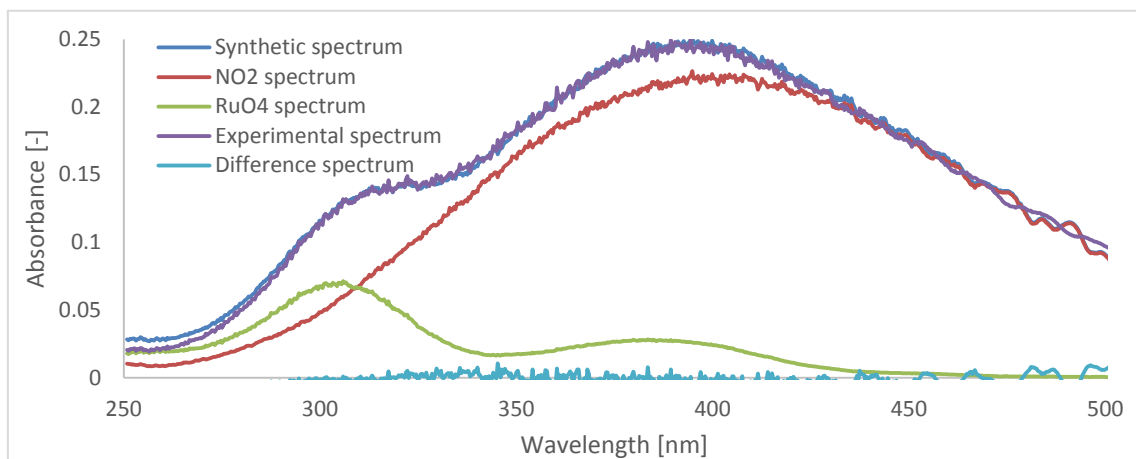


図 2-80 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 6, 7200 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

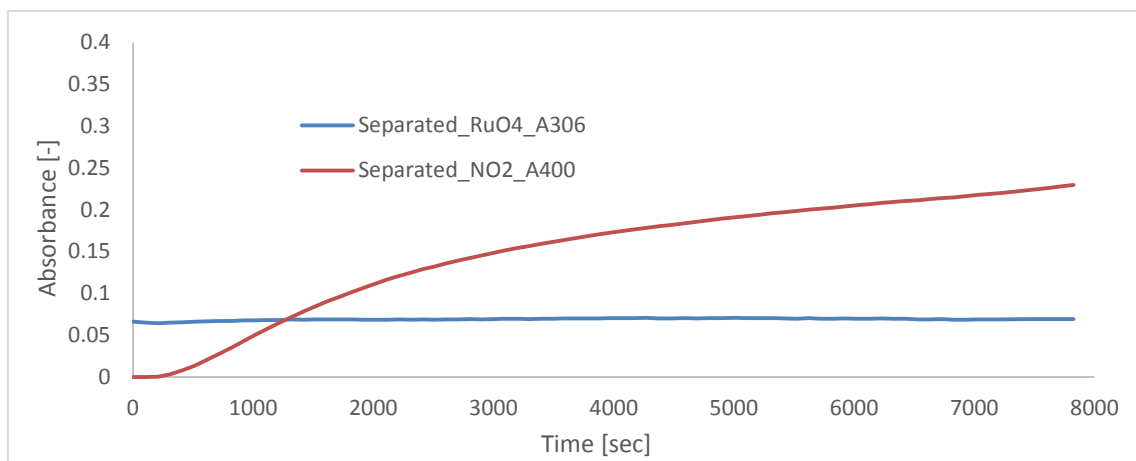


図 2-81 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm) 及び NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化 (Exp. 6)

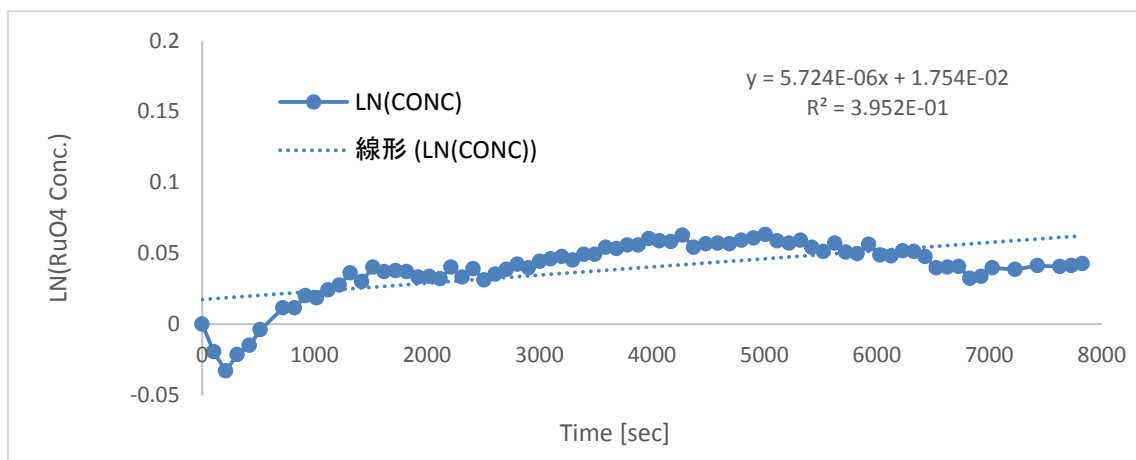


図 2-82 RuO₄ 減少反応の速度定数の算出 (Exp. 6)

表 2-10 Exp. 6 試験条件及び試験結果比較表

試験前設定			試験後解析		
試験パラメータ	Exp. 6	単位	試験パラメータ	Exp. 6	単位
試験温度	150	°C	試験温度	150	°C
Ru 供給速度 (目標値)	3.200×10^{-7}	mol/min	Ru 供給速度 (実測値)	4.565×10^{-7}	mol/min
Ru 供給速度 (目標値)	3.234×10^{-5}	g/min	Ru 供給速度 (実測値)	4.614×10^{-5}	g/min
試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min	試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min
試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.02	NL/min	試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.02	NL/min
試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)	0.1	NL/min	試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気 キャリアガス)	0.1	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.220	NL/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.220	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	2.200×10^{-4}	Nm ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	2.200×10^{-4}	Nm ³ /min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.341	L/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.341	L/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	3.409×10^{-4}	m ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	3.409×10^{-4}	m ³ /min
Ru 供給濃度 (NL)	1.470×10^{-4}	g/NL	Ru 供給濃度 (NL)	2.097×10^{-4}	g/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	1.470×10^{-1}	g/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	2.097×10^{-1}	g/Nm ³
Ru 供給濃度 (NL)	1.455×10^{-6}	mol/NL	Ru 供給濃度 (NL)	2.075×10^{-6}	mol/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	1.455×10^{-3}	mol/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	2.075×10^{-3}	mol/Nm ³
Ru 供給濃度 (Nm ³ , 理想気体)	3.258E+01	ppm, mL/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³ , 理想気体)	4.648E+01	ppm, mL/Nm ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	5.981×10^{-5}	g/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	8.531×10^{-5}	g/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	5.981×10^{-2}	g/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	8.531×10^{-2}	g/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	5.918×10^{-7}	mol/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	8.441×10^{-7}	mol/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	5.918×10^{-4}	mol/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	8.441×10^{-4}	mol/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮, 理想気体)	50.484	ppm, mL/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮, 理想気体)	72.018	ppm, mL/m ³
Ru ガス体積流量 (温度考慮, 理想気体)	1.110×10^{-5}	L/min	Ru ガス体積流量 (温度考慮, 理想気体)	1.584×10^{-5}	L/min
HNO ₃ /Ru 設定値	3000	mol/mol	HNO ₃ /Ru 試験値	2104	mol/mol
H ₂ O/Ru 設定値	15000	mol/mol	H ₂ O/Ru 試験値	10519	mol/mol
HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.2	mol/mol	HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.200	mol/mol
硝酸水溶液中 HNO ₃	16.67	mol%	硝酸水溶液中 HNO ₃	16.67	mol%
供給硝酸水溶液 HNO ₃ 濃度	8.22	mol/L	供給 HNO ₃ 濃度	8.22	M
硝酸水溶液中 HNO ₃	41.19	wt%	硝酸水溶液中 HNO ₃	41.18	wt%
HNO ₃ 供給速度	9.600×10^{-4}	mol/min	HNO ₃ 供給速度	9.603×10^{-4}	mol/min
HNO ₃ 供給速度	0.060	g/min	HNO ₃ 供給速度	0.060	g/min
HNO ₃ 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.033	L/min	HNO ₃ 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.033	L/min
HNO ₃ 供給濃度	1.775×10^{-3}	mol/L	HNO ₃ 供給濃度	1.776×10^{-3}	mol/L
H ₂ O 供給速度	4.800×10^{-3}	mol/min	H ₂ O 供給速度	4.802×10^{-3}	mol/min
H ₂ O 供給速度	0.086	g/min	H ₂ O 供給速度	0.086	g/min
H ₂ O 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.167	L/min	H ₂ O 体積流量 (温度考慮, 理想気体)	0.167	L/min
H ₂ O 供給濃度	0.009	mol/L	H ₂ O 供給濃度	0.009	mol/L
硝酸水溶液供給速度	0.147	g/min	硝酸水溶液供給速度	0.147	g/min
硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.259	g/cm ³	硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.259	g/cm ³
硝酸水溶液供給速度	116.7	uL/min	硝酸水溶液供給速度	116.7	uL/min
蒸気量 (理想気体換算)	0.200	L/min	蒸気量 (理想気体換算)	0.200	L/min
検体ガス合計体積流量	0.541	L/min	合計体積流量	0.541	L/min
検体ガス合計体積流量	5.408×10^{-4}	m ³ /min	検体ガス合計体積流量	5.408×10^{-4}	m ³ /min
セル内径 (固定値)	1.3	cm	セル内径	1.3	cm
セル長さ (固定値)	45	cm	セル長さ	45	cm
セル部体積	59.73	cm ³	セル部体積	59.730	cm ³
セル部体積	5.973×10^{-2}	L	セル部体積	5.973×10^{-2}	L
流路内径	0.8	cm	流路内径	0.8	cm
流路長さ	90	cm	流路長さ	90	cm
流路部体積	45.24	cm ³	流路部体積	45.24	cm ³
流路部体積	4.524×10^{-2}	L	流路部体積	4.524×10^{-2}	L
フローセル全体体積	104.97	cm ³	フローセル全体体積	104.97	cm ³
フローセル全体体積	1.050×10^{-1}	L	フローセル全体体積	1.050×10^{-1}	L
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	6.212×10^{-8}	mol	フローセル内 Ru 量 (Ru 供給速度から計算し た見込み量)	8.860×10^{-8}	mol
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	6.278	μg	セル内硝酸洗浄+水洗浄回収 Ru	8.663×10^{-8}	mol
全 Ru 回収時溶液中 Ru 濃度	59.808	ppb, ug/L	セル内ベルオキシソ処理回収 Ru	1.141E-09	mol
			回収率	99.064	%

(2) Exp. 14 試験結果

Exp. 14 試験 (Exp. 6 試験系から Ru のみを除いた試験系) について、 NO_2 の極大吸収波長である 400 nm の経時変化を図 2-83 に示す。図 2-83 では Exp. 6 のスペクトル分離結果から得られた NO_2 の 400 nm の吸光度を比較対象として表記している。Exp. 6 の解析結果と Exp. 14 の試験結果を比較すると、Exp. 6 の NO_2 の生成速度が早い結果となった。

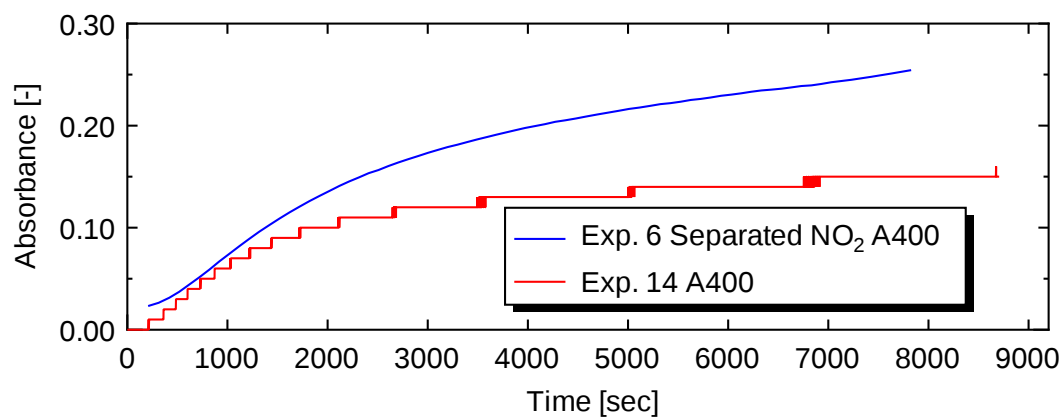


図 2-83 Exp. 6 及び Exp. 14 の NO_2 生成挙動の比較

2.3.2.7. Exp. 7 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/500, 130 °C) 及び Exp. 15 試験結果

(1) Exp. 7 試験結果

Exp. 7 試験で得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 2-84 に示す。また、306 nm 及び 400 nm の吸光度の経時変化を図 2-85 に示す。約 7200 sec の試験時間を通じて、RuO₄ の UV 吸収スペクトルについて顕著な減少は観測されなかった。一方で、400 nm 付近の吸光度が経時的に上昇しているのが観測された。Exp. 1 の場合と同様に、この成分は NO₂ であると仮定し、2.2.4 項に示す手法を用いて、試験結果のスペクトルから RuO₄ と NO₂ のスペクトル成分の分離を試みた。試験時間 0 sec~7200 sec で得られたスペクトルの分離結果を図 2-86 ~ 図 2-90 に示す。分離したスペクトルから算出した合成スペクトルと、試験結果のスペクトルはよく一致した。各測定時間で得られた UV 吸収スペクトルについて同様のスペクトル分離を行い、RuO₄ の 306 nm における吸光度と、NO₂ の 400 nm における吸光度の経時変化を示したものが図 2-91 である。試験開始直後 (およそ 1000 sec まで) に試験操作由来の温度変化によるノイズと考えられる吸光度の増減が観測された。この領域を除き、RuO₄ の減少反応を一次反応であると仮定した場合の反応速度は $1.13 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 169 \text{ h}$)、 $R^2 = 0.914$ であった (図 2-92)。

また、結果一覧を表 2-11 に示す。セル内 Ru の回収を行った結果、硝酸洗浄による Ru 回収量は $4.11 \times 10^{-7} \text{ mol}$ であり、Ru 溶出液による Ru 回収量は $2.50 \times 10^{-9} \text{ mol}$ であった。2 つの Ru の回収量を比較すると、Ru 溶出液で回収された Ru はごくわずかであるから、RuO₂ として経路に沈着した Ru の割合は非常に低いことが分かる。この結果は、Exp. 7 試験の UV スペクトルの経時変化から得られた、「試験中に RuO₄ はその多くが化学形を保持する」という観測結果を支持するものである。Ru の回収率は 89.4% であった。

2.3.1.2 で得られた Ru 供給速度と 306 nm における吸光度の検量線 (図 2-17) から求めた Ru 供給速度は $2.53 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ であり、ガス吸収瓶への供給結果から算出した Ru 供給結果に対して 87.1% 程度であった。

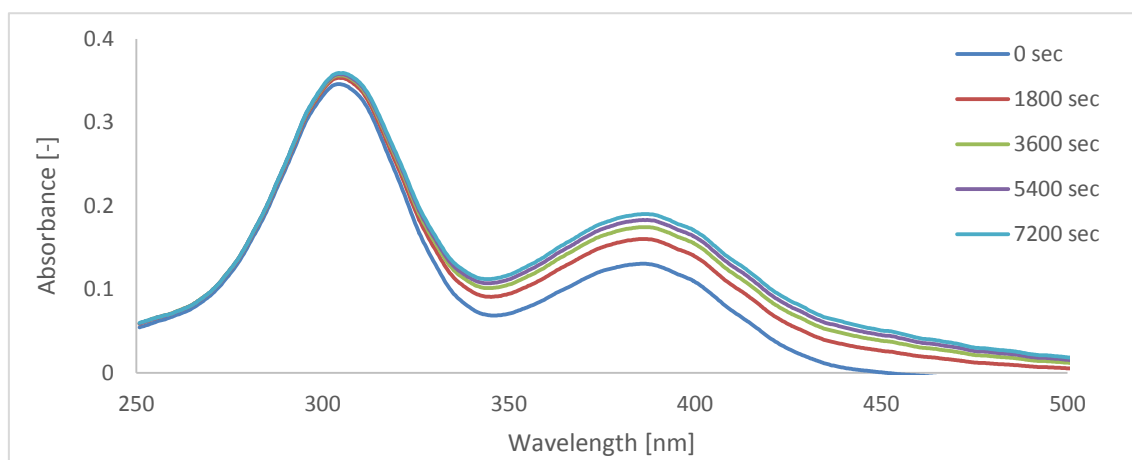


図 2-84 Exp. 7 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/500, 130 °C) UV 吸収スペクトル経時変化

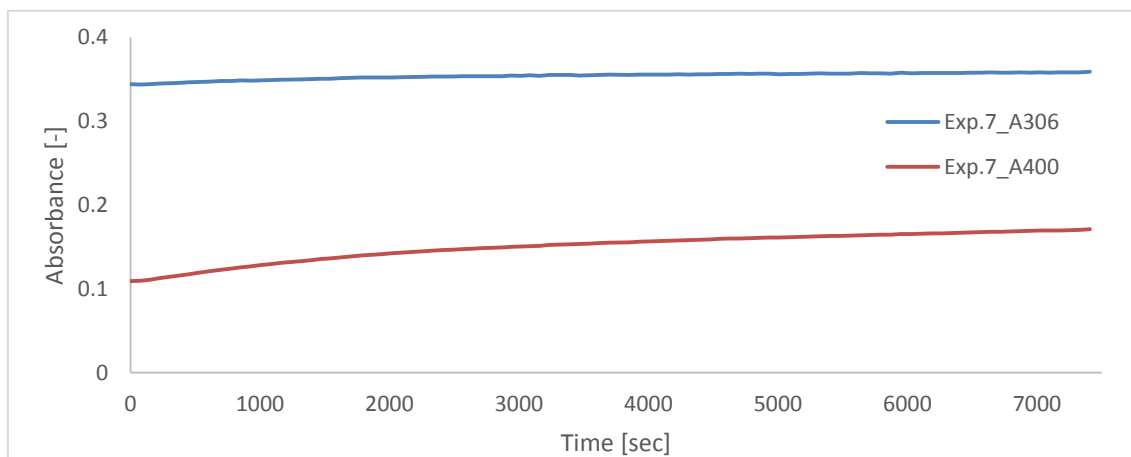


図 2-85 Exp. 7 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/100/500$, 130°C) 吸光度経時変化

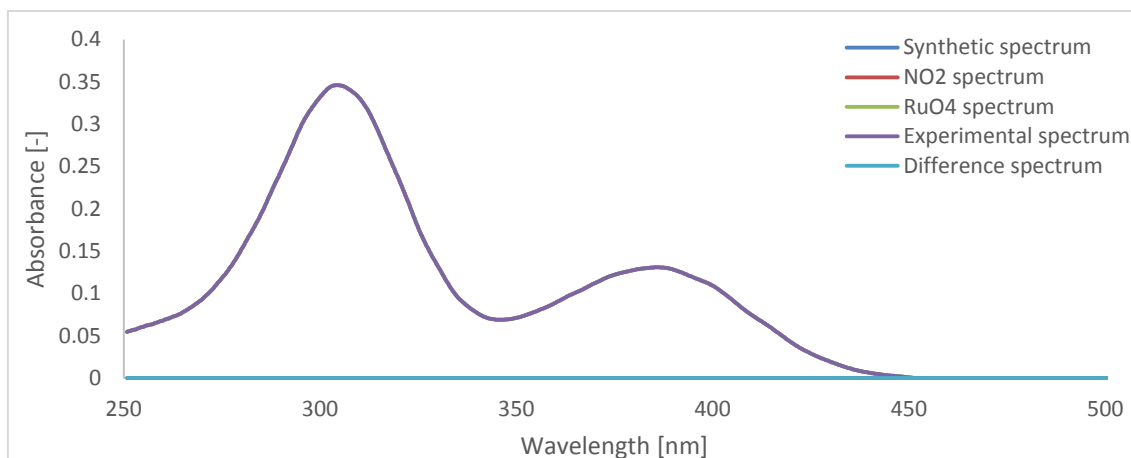


図 2-86 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 7, 0 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

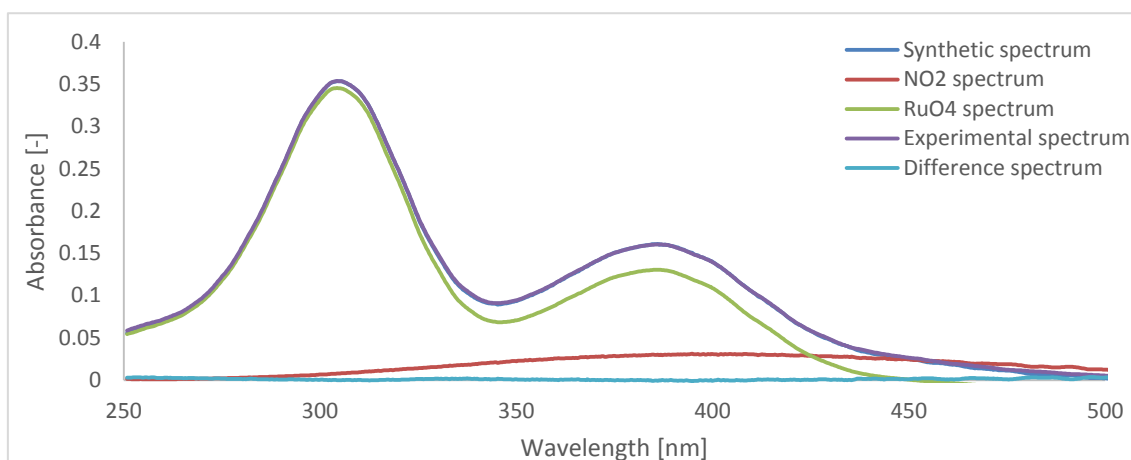


図 2-87 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 7, 1800 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

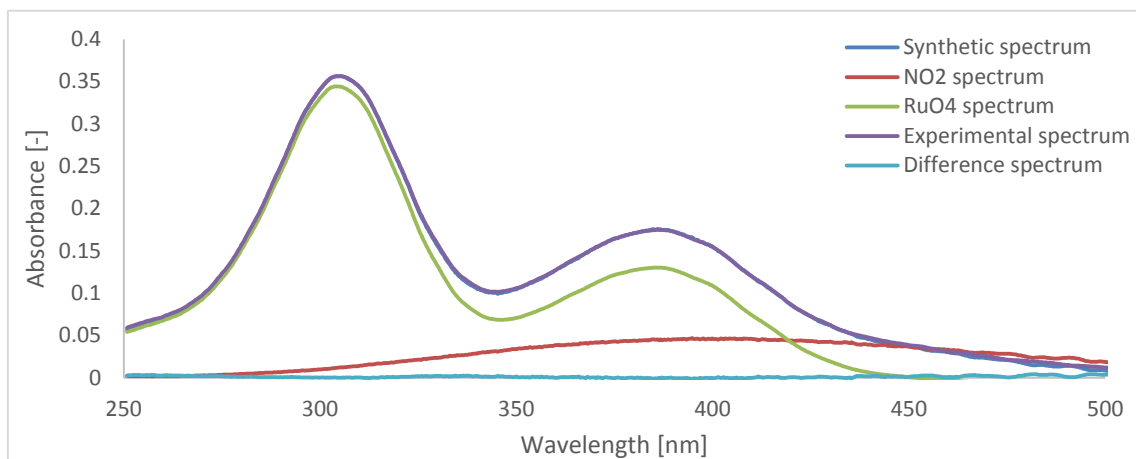


図 2-88 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 7, 3600 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

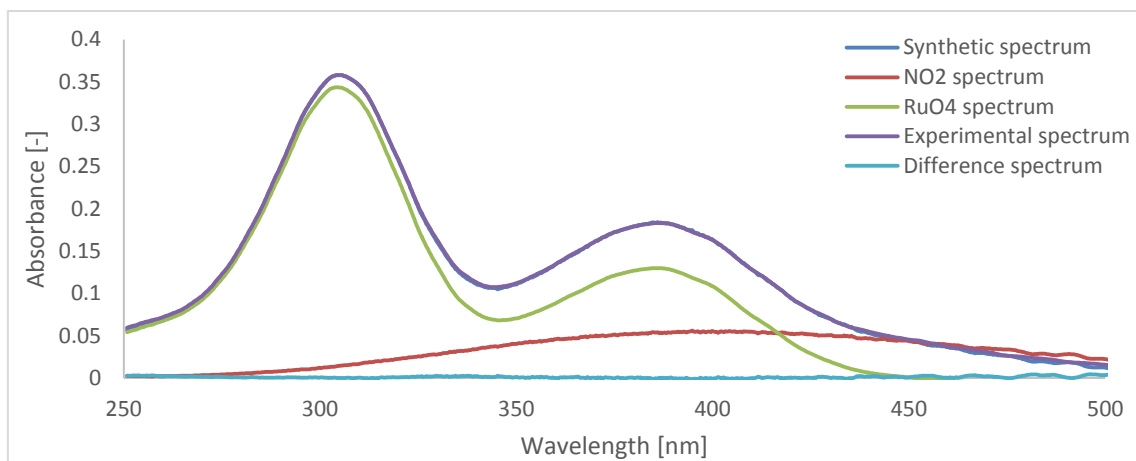


図 2-89 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 7, 5400 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

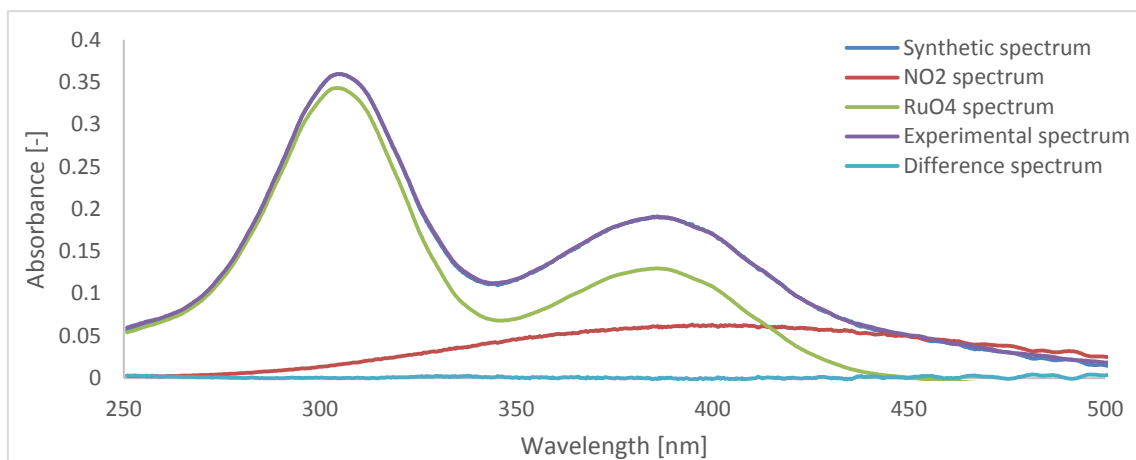


図 2-90 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 7, 7200 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

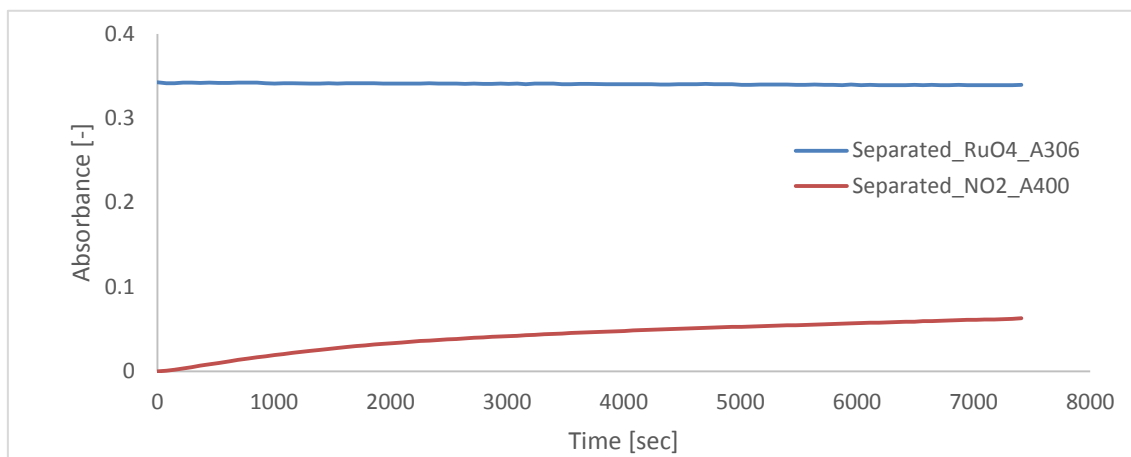


図 2-91 ピーク分離後 RuO_4 (306 nm) 及び NO_2 (400 nm) の吸光度経時変化 (Exp. 7)

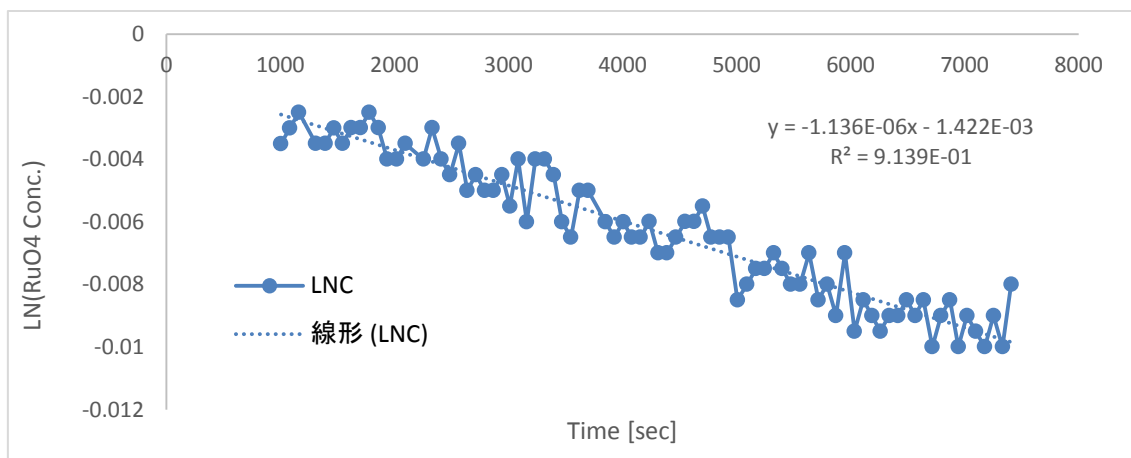


図 2-92 RuO_4 減少反応の速度定数の算出 (Exp. 7)

表 2-11 Exp. 7 試験条件及び試験結果比較表

試験前設定			試験後解析		
試験パラメータ	Exp. 7	単位	試験パラメータ	Exp. 7	単位
試験温度	130	°C	試験温度	130	°C
Ru 供給速度 (目標値)	1.600×10^{-6}	mol/min	Ru 供給速度 (実測値)	2.903×10^{-6}	mol/min
Ru 供給速度 (目標値)	1.617×10^{-4}	g/min	Ru 供給速度 (実測値)	2.934×10^{-4}	g/min
試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min	試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min
試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.1	NL/min	試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリア ガス)	0.1	NL/min
試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)	0.1	NL/min	試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸 気キャリアガス)	0.1	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.300	NL/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.300	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	3.000×10^{-4}	Nm ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	3.000×10^{-4}	Nm ³ /min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.443	L/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.443	L/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	4.429×10^{-4}	m ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	4.429×10^{-4}	m ³ /min
Ru 供給濃度 (NL)	5.390×10^{-4}	g/NL	Ru 供給濃度 (NL)	9.780×10^{-4}	g/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	5.390×10^{-1}	g/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	9.780×10^{-1}	g/Nm ³
Ru 供給濃度 (NL)	5.333×10^{-6}	mol/NL	Ru 供給濃度 (NL)	9.676×10^{-6}	mol/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	5.333×10^{-3}	mol/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	9.676×10^{-3}	mol/Nm ³
Ru 供給濃度 (Nm ³ 、理想気体)	1.195×10^2	ppm、ml/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³ 、理想気体)	2.168×10^2	ppm、ml/Nm ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.407×10^{-4}	g/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	6.182×10^{-4}	g/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.407×10^{-1}	g/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	6.182×10^{-1}	g/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.371×10^{-6}	mol/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	6.116×10^{-6}	mol/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.371×10^{-3}	mol/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	6.116×10^{-3}	mol/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮、理想気体)	176.356	ppm、ml/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮、理想気体)	319.968	ppm、ml/m ³
Ru ガス体積流量 (温度考慮、理想気体)	5.290×10^{-5}	L/min	Ru ガス体積流量 (温度考慮、理想気体)	9.597×10^{-5}	L/min
HNO ₃ /Ru 設定値	100	mol/mol	HNO ₃ /Ru 試験値	55	mol/mol
H ₂ O/Ru 設定値	500	mol/mol	H ₂ O/Ru 試験値	275	mol/mol
HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.2	mol/mol	HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.200	mol/mol
硝酸水溶液中 HNO ₃ 濃度	16.67	mol%	硝酸水溶液中 HNO ₃	16.67	mol%
供給硝酸水溶液 HNO ₃ 濃度	8.22	mol/L	供給 HNO ₃ 濃度	8.22	M
硝酸水溶液中 HNO ₃	41.19	wt%	硝酸水溶液中 HNO ₃	41.18	wt%
HNO ₃ 供給速度	1.600×10^{-4}	mol/min	HNO ₃ 供給速度	1.596×10^{-4}	mol/min
HNO ₃ 供給速度	0.010	g/min	HNO ₃ 供給速度	0.010	g/min
HNO ₃ 体積流量 (温度考慮、理想気体)	0.005	L/min	HNO ₃ 体積流量 (温度考慮、理想気体)	0.005	L/min
HNO ₃ 供給濃度	3.371×10^{-4}	mol/L	HNO ₃ 供給濃度	3.364×10^{-4}	mol/L
H ₂ O 供給速度	8.000×10^{-4}	mol/min	H ₂ O 供給速度	7.982×10^{-4}	mol/min
H ₂ O 供給速度	0.014	g/min	H ₂ O 供給速度	0.014	g/min
H ₂ O 体積流量 (温度考慮、理想気体)	0.026	L/min	H ₂ O 体積流量 (温度考慮、理想気体)	0.026	L/min
H ₂ O 供給濃度	0.002	mol/L	H ₂ O 供給濃度	0.002	mol/L
硝酸水溶液供給速度	0.024	g/min	硝酸水溶液供給速度	0.024	g/min
硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.259	g/cm ³	硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.259	g/cm ³
硝酸水溶液供給速度	19.4	ul/min	硝酸水溶液供給速度	19.4	ul/min
蒸気量 (理想気体換算)	0.032	L/min	蒸気量 (理想気体換算)	0.032	L/min
検体ガス合計体積流量	0.475	L/min	合計体積流量	0.475	L/min
検体ガス合計体積流量	4.746×10^{-4}	m ³ /min	検体ガス合計体積流量	4.746×10^{-4}	m ³ /min
セル内径 (固定値)	1.3	cm	セル内径	1.3	cm
セル長さ (固定値)	45	cm	セル長さ	45	cm
セル部体積	59.73	cm ³	セル部体積	59.730	cm ³
セル部体積	5.973×10^{-2}	L	セル部体積	5.973×10^{-2}	L
流路内径	0.8	cm	流路内径	0.8	cm
流路長さ	40	cm	流路長さ	40	cm
流路部体積	20.11	cm ³	流路部体積	20.11	cm ³
流路部体積	2.011×10^{-2}	L	流路部体積	2.011×10^{-2}	L
フローセル全体体積	79.84	cm ³	フローセル全体体積	79.84	cm ³
フローセル全体体積	7.984×10^{-2}	L	フローセル全体体積	7.984×10^{-2}	L
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	2.691×10^{-7}	mol	フローセル内 Ru 量 (Ru 供給速度から計 算した見込み量)	4.883×10^{-7}	mol
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	27.200	μg	セル内硝酸洗浄+水洗浄回収 Ru	4.116×10^{-7}	mol
全 Ru 回収時溶液中 Ru 濃度	340.698	ppb、ug/L	セル内ペルオキシ処理回収 Ru	2.503×10^{-8}	mol
			回収率	89.417	%

(2) Exp. 15 試験結果

Exp. 15 試験 (Exp. 7 試験系から Ru のみを除いた試験系) について、 NO_2 の極大吸収波長である 400 nm の経時変化を図 2-93 に示す。図 2-93 では Exp. 7 のスペクトル分離結果から得られた NO_2 の 400 nm の吸光度を比較対象として表記している。Exp. 7 の解析結果と Exp. 15 の試験結果を比較すると、Exp. 7 の NO_2 の生成速度が早い結果となった。

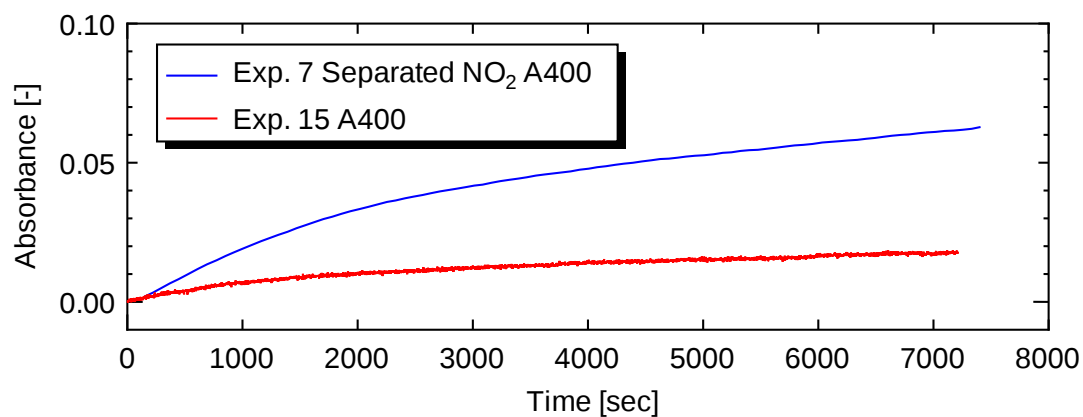


図 2-93 Exp. 7 及び Exp. 15 の NO_2 生成挙動の比較

2.3.2.8. Exp. 8 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/500, 180 °C) 及び Exp. 16 試験結果

(1) Exp. 8 試験結果

Exp. 8 試験で得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 2-94 に示す。また、306 nm 及び 400 nm の吸光度の経時変化を図 2-95 に示す。約 7200 sec の試験時間を通じて、RuO₄ の UV 吸収スペクトルについて顕著な減少は観測されなかった。一方で、400 nm 付近の吸光度が経時的に上昇しているのが観測された。Exp. 1 の場合と同様に、この成分は NO₂ であると仮定し、2.2.4 項に示す手法を用いて、試験結果のスペクトルから RuO₄ と NO₂ のスペクトル成分の分離を試みた。試験時間 0 sec~7200 sec で得られたスペクトルの分離結果を図 2-96 ~ 図 2-100 に示す。分離したスペクトルから算出した合成スペクトルと、試験結果のスペクトルはよく一致した。各測定時間で得られた UV 吸収スペクトルについて同様のスペクトル分離を行い、RuO₄ の 306 nm における吸光度と、NO₂ の 400 nm における吸光度の経時変化を示したものが図 2-101 である。試験開始直後 (およそ 1500 sec まで) に試験操作由来の温度変化によるノイズと考えられる吸光度の増減が観測された。この領域を除き、RuO₄ の減少反応を一次反応であると仮定した場合の反応速度は $2.26 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 85 \text{ h}$) であった (図 2-102)。

また、結果一覧を表 2-12 に示す。セル内 Ru の回収を行った結果、硝酸洗浄による Ru 回収量は $2.64 \times 10^{-7} \text{ mol}$ であり、Ru 溶出液による Ru 回収量は $3.19 \times 10^{-10} \text{ mol}$ であった。2 つの Ru の回収量を比較すると、Ru 溶出液で回収された Ru はごくわずかであるから、RuO₂ として経路に沈着した Ru の割合は非常に低いことが分かる。この結果は、Exp. 8 試験の UV スペクトルの経時変化から得られた、「試験中に RuO₄ はその多くが化学形を保持する」という観測結果を支持するものである。Ru の回収率は 67.7% であった。これは封入したフローセルからの Ru の回収操作時に損出が生じたものと考えられる。

2.3.1.2 で得られた Ru 供給速度と 306 nm における吸光度の検量線 (図 2-17) から求めた Ru 供給速度は $2.51 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ であり、ガス吸収瓶への供給結果から算出した Ru 供給結果に対して 96.5% 程度であった。

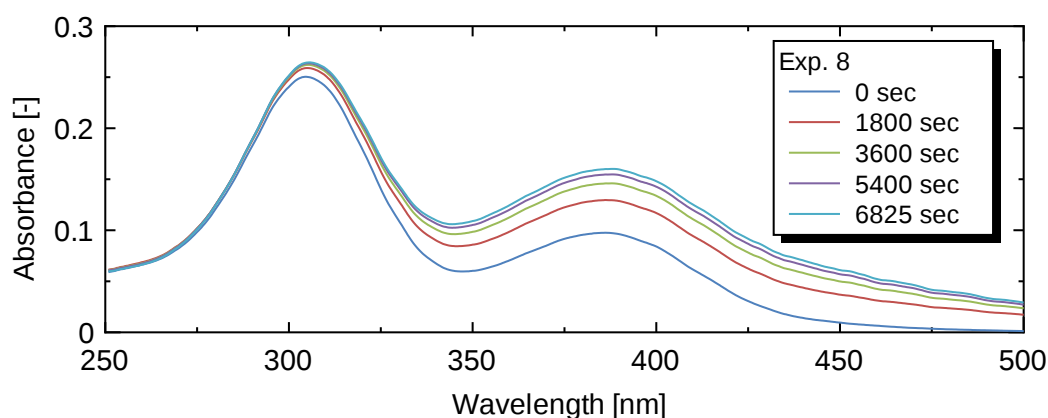


図 2-94 Exp. 8 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/500, 180 °C) UV 吸収スペクトル経時変化

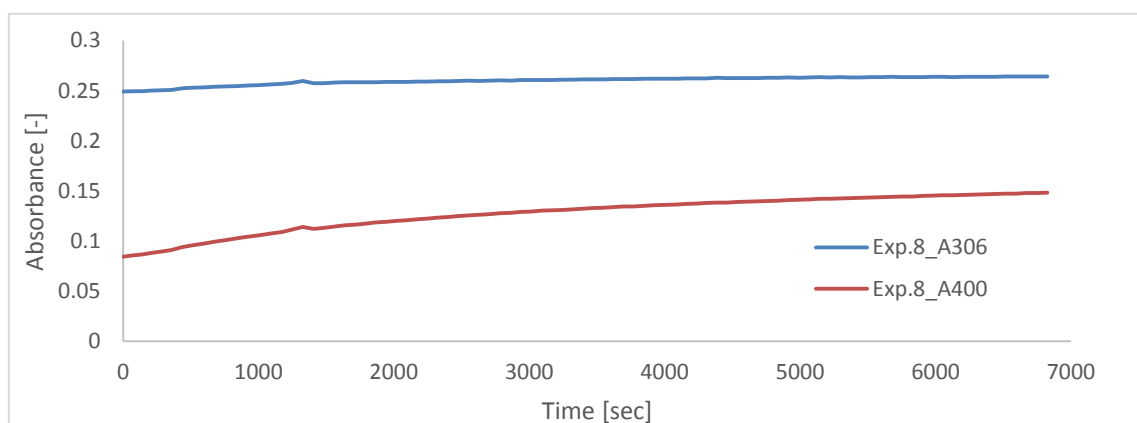


図 2-95 Exp. 8 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/100/500$, 180°C) 吸光度経時変化

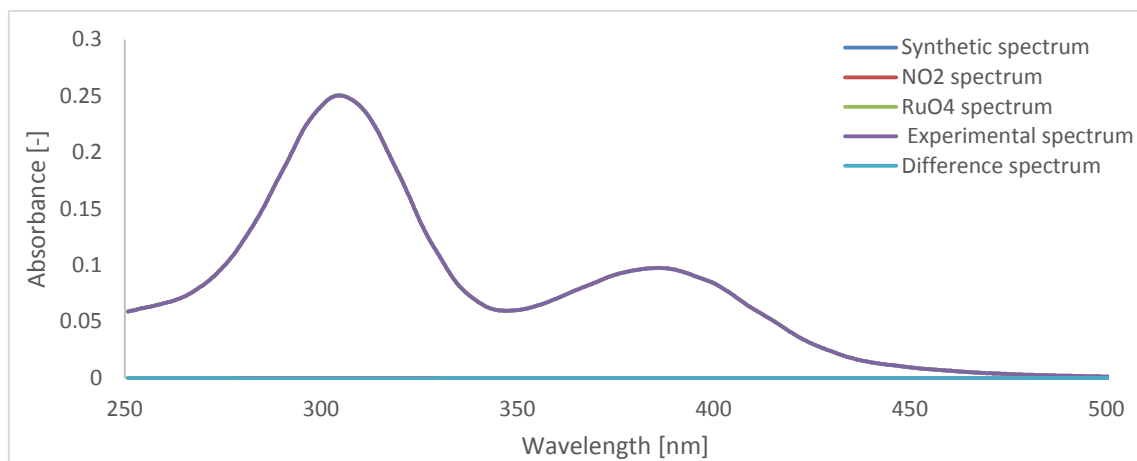


図 2-96 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 8, 0 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

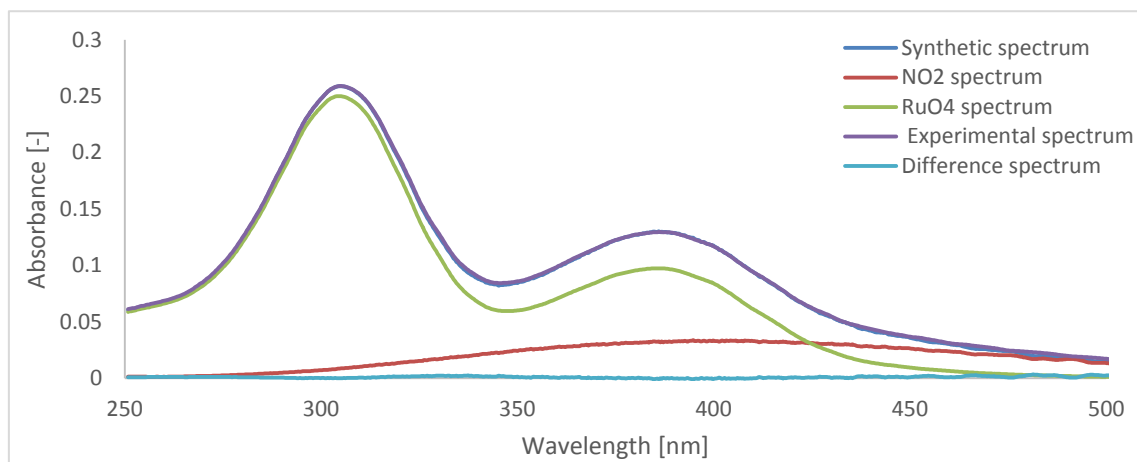


図 2-97 RuO_4 及び NO_2 のスペクトル分離結果 (Exp. 8, 1800 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

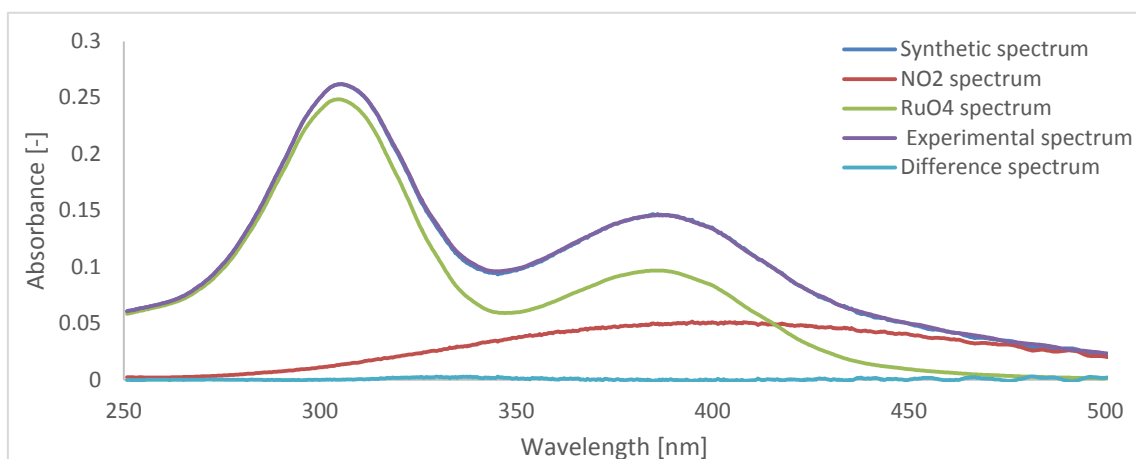


図 2-98 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 8, 3600 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

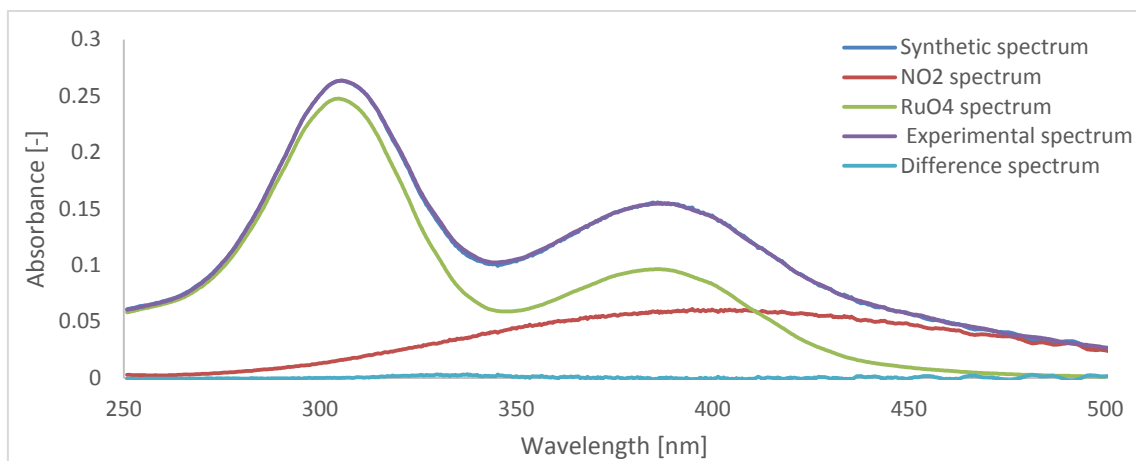


図 2-99 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 8, 5400 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

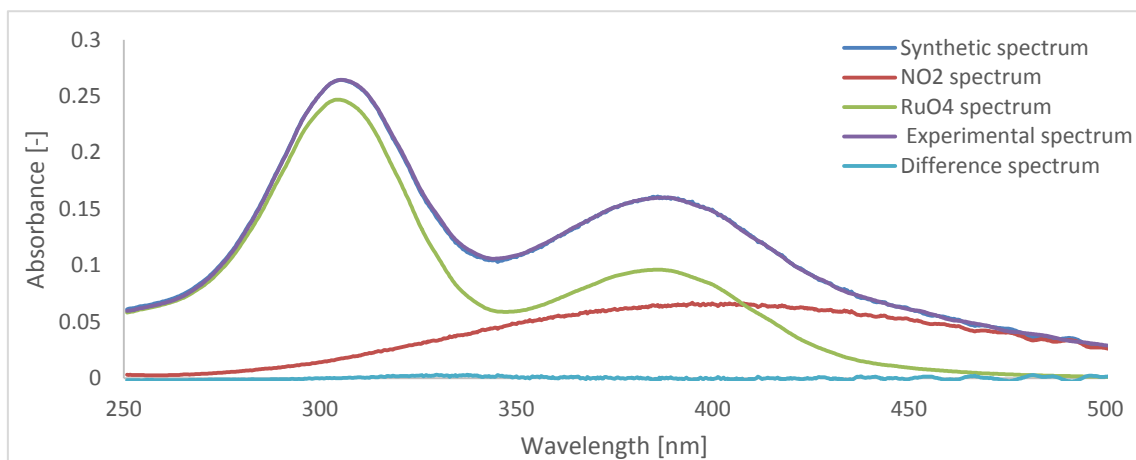


図 2-100 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果 (Exp. 8, 6825 sec)
(Synthetic spectrum と Experimental Spectrum が重複している)

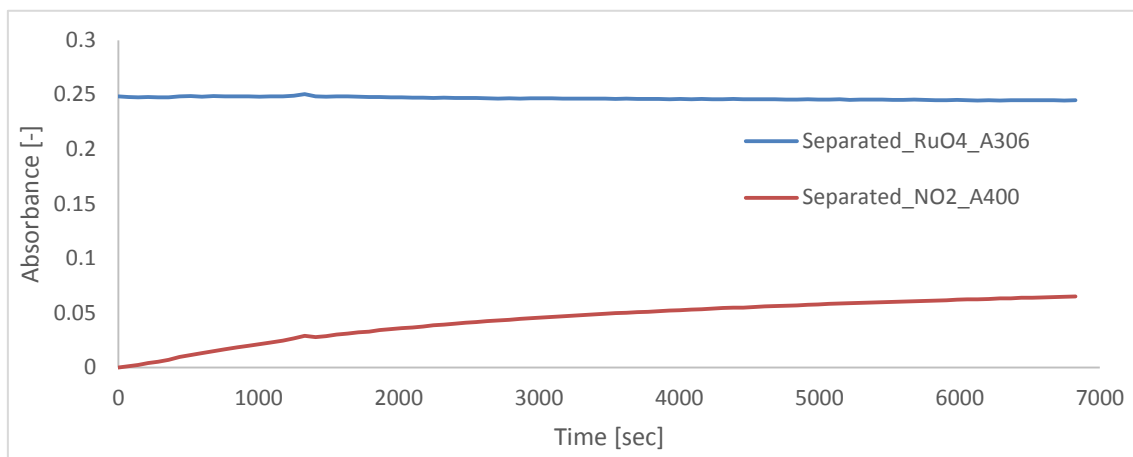


図 2-101 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm) 及び NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化 (Exp. 8)

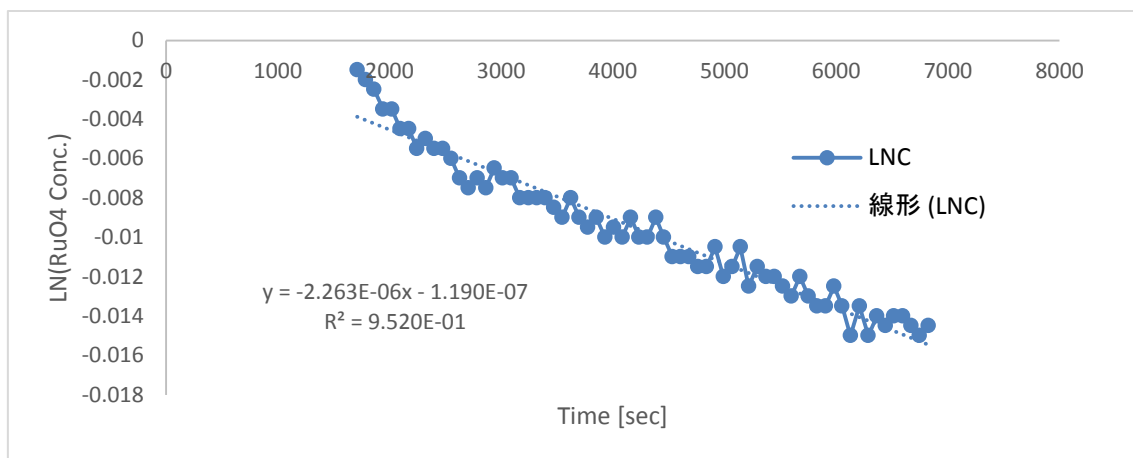


図 2-102 RuO₄ 減少反応の速度定数の算出 (Exp. 8)

表 2-12 Exp. 8 試験条件及び試験結果比較表

試験前設定			試験後解析		
試験パラメータ	Exp. 8	単位	試験パラメータ	Exp. 8	単位
試験温度	180	°C	試験温度	180	°C
Ru 供給速度 (目標値)	1.600×10^{-6}	mol/min	Ru 供給速度 (実測値)	2.603×10^{-6}	mol/min
Ru 供給速度 (目標値)	1.617×10^{-4}	g/min	Ru 供給速度 (実測値)	2.631×10^{-4}	g/min
試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min	試験時 FIC-1 供給速度	0.1	NL/min
試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.1	NL/min	試験時 FIC-2 供給速度 (RuO ₄ キャリアガス)	0.1	NL/min
試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)	0.1	NL/min	試験時 FIC-4 供給速度 (硝酸含有水蒸気キャリアガス)	0.1	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.300	NL/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	0.300	NL/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	3.000×10^{-4}	Nm ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計 (NL)	3.000×10^{-4}	Nm ³ /min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.498	L/min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	0.498	L/min
キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	4.978×10^{-4}	m ³ /min	キャリアガス (N ₂) 体積流量合計	4.978×10^{-4}	m ³ /min
Ru 供給濃度 (NL)	5.390×10^{-4}	g/NL	Ru 供給濃度 (NL)	8.770×10^{-4}	g/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	5.390×10^{-1}	g/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	8.770×10^{-1}	g/Nm ³
Ru 供給濃度 (NL)	5.333×10^{-6}	mol/NL	Ru 供給濃度 (NL)	8.677×10^{-6}	mol/NL
Ru 供給濃度 (Nm ³)	5.333×10^{-3}	mol/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³)	8.677×10^{-3}	mol/Nm ³
Ru 供給濃度 (Nm ³ 、理想気体)	1.195×10^2	ppm、ml/Nm ³	Ru 供給濃度 (Nm ³ 、理想気体)	1.944×10^2	ppm、ml/Nm ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.031×10^{-4}	g/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	4.932×10^{-4}	g/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	3.031×10^{-1}	g/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	4.932×10^{-1}	g/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮)	2.999×10^{-6}	mol/L	Ru 供給濃度 (温度考慮)	4.879×10^{-6}	mol/L
Ru 供給濃度 (温度考慮)	2.999×10^{-3}	mol/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮)	4.879×10^{-3}	mol/m ³
Ru 供給濃度 (温度考慮、理想気体)	198.236	ppm、ml/m ³	Ru 供給濃度 (温度考慮、理想気体)	322.517	ppm、ml/m ³
Ru ガス体積流量 (温度考慮、理想気体)	5.946×10^{-5}	L/min	Ru ガス体積流量 (温度考慮、理想気体)	9.673×10^{-5}	L/min
HNO ₃ /Ru 設定値	100	mol/mol	HNO ₃ /Ru 試験値	61	mol/mol
H ₂ O/Ru 設定値	500	mol/mol	H ₂ O/Ru 試験値	307	mol/mol
HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.2	mol/mol	HNO ₃ /H ₂ O モル比	0.200	mol/mol
硝酸水溶液中 HNO ₃	16.67	mol%	硝酸水溶液中 HNO ₃	16.67	mol%
供給硝酸水溶液 HNO ₃ 濃度	8.22	mol/L	供給 HNO ₃ 濃度	8.22	M
硝酸水溶液中 HNO ₃	41.19	wt%	硝酸水溶液中 HNO ₃	41.18	wt%
HNO ₃ 供給速度	1.600×10^{-4}	mol/min	HNO ₃ 供給速度	1.596×10^{-4}	mol/min
HNO ₃ 供給速度	0.010	g/min	HNO ₃ 供給速度	0.010	g/min
HNO ₃ 体積流量 (温度考慮、理想気体)	0.006	L/min	HNO ₃ 体積流量 (温度考慮、理想気体)	0.006	L/min
HNO ₃ 供給濃度	2.999×10^{-4}	mol/L	HNO ₃ 供給濃度	2.992×10^{-4}	mol/L
H ₂ O 供給速度	8.000×10^{-4}	mol/min	H ₂ O 供給速度	7.982×10^{-4}	mol/min
H ₂ O 供給速度	0.014	g/min	H ₂ O 供給速度	0.014	g/min
H ₂ O 体積流量 (温度考慮、理想気体)	0.030	L/min	H ₂ O 体積流量 (温度考慮、理想気体)	0.030	L/min
H ₂ O 供給濃度	0.001	mol/L	H ₂ O 供給濃度	0.001	mol/L
硝酸水溶液供給速度	0.024	g/min	硝酸水溶液供給速度	0.024	g/min
硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.259	g/cm ³	硝酸水溶液 密度 (15/4 °C)	1.259	g/cm ³
硝酸水溶液供給速度	19.4	ul/min	硝酸水溶液供給速度	19.4	ul/min
蒸気量 (理想気体換算)	0.036	L/min	蒸気量 (理想気体換算)	0.036	L/min
検体ガス合計体積流量	0.534	L/min	合計体積流量	0.533	L/min
検体ガス合計体積流量	5.335×10^{-4}	m ³ /min	検体ガス合計体積流量	5.335×10^{-4}	m ³ /min
セル内径 (固定値)	1.3	cm	セル内径	1.3	cm
セル長さ (固定値)	45	cm	セル長さ	45	cm
セル部体積	59.73	cm ³	セル部体積	59.730	cm ³
セル部体積	5.973×10^{-2}	L	セル部体積	5.973×10^{-2}	L
流路内径	0.8	cm	流路内径	0.8	cm
流路長さ	40	cm	流路長さ	40	cm
流路部体積	20.11	cm ³	流路部体積	20.11	cm ³
流路部体積	2.011×10^{-2}	L	流路部体積	2.011×10^{-2}	L
フローセル全体体積	79.84	cm ³	フローセル全体体積	79.84	cm ³
フローセル全体体積	7.984×10^{-2}	L	フローセル全体体積	7.984×10^{-2}	L
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	2.394×10^{-7}	mol	フローセル内 Ru 量 (Ru 供給速度から計算した見込み量)	3.895×10^{-7}	mol
フローセル内 Ru 量 (見込み量)	24.198	μg	セル内硝酸洗浄+水洗浄回収 Ru	2.636×10^{-7}	mol
全 Ru 回収時溶液中 Ru 濃度	303.095	ppb、ug/L	セル内ペルオキシ処理回収 Ru	3.186×10^{-10}	mol
			回収率	67.745	%

(2) Exp. 16 試験結果

Exp. 16 試験 (Exp. 8 試験系から Ru のみを除いた試験系) について、 NO_2 の極大吸収波長である 400 nm の経時変化を図 2-103 に示す。図 2-103 では Exp. 8 のスペクトル分離結果から得られた NO_2 の 400 nm の吸光度を比較対象として表記している。Exp. 8 の解析結果と Exp. 16 の試験結果を比較すると、Exp. 8 の NO_2 の生成速度が早い結果となった。一方で、反応開始直後の生成速度は Exp. 16 の方が速い結果となった。

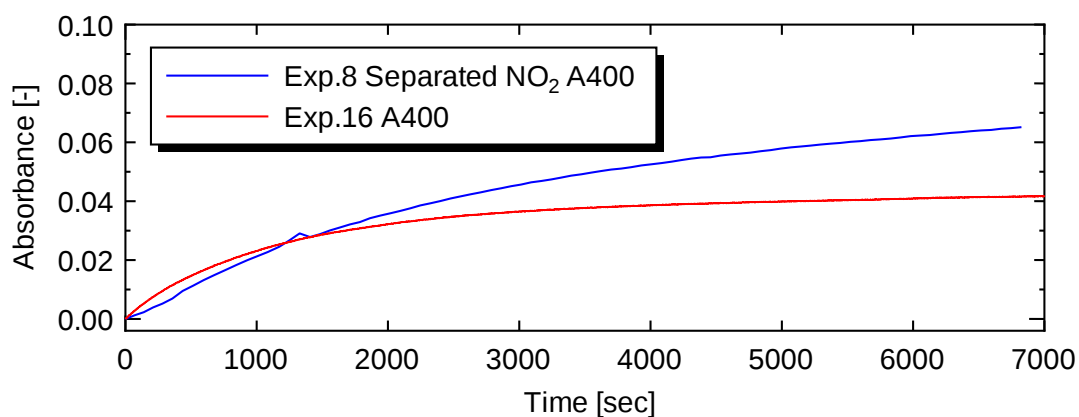


図 2-103 Exp. 8 及び Exp. 16 の NO_2 生成挙動の比較

2.4. 考察

上述の試験結果では、Ruの減少速度及びNO₂の生成速度について評価を行った。本項ではこれらの結果から考察される、RuO₄の気相反応、気相-固相間の反応について述べる。反応速度定数を用いて考察しているものもあるが、これらの値は試験結果ごとにいくつかの仮定を置いて算出したものもあり、また変化量がS/N比に対して小さい試験系であることから、その取り扱いには注意を要する。本項では幾つかの作業仮説を考察した。

2.4.1. 各試験における反応速度定数の比較

各試験で得られたRuO₄減少反応の反応速度定数（一次反応を仮定）を表2-13に示す。反応速度定数は大きく2つに分けることが可能であり、Exp. 1, Exp. 2, Exp. 4, Exp. 7及びExp. 8の反応速度定数はおよそ $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ であったのに対し、水のモル比が15000となるExp. 3, Exp. 5, Exp. 6の反応速度定数は $8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 程度であった。これらの試験について、試験条件違いの1つにセル中のRuの濃度がある（表2-2）。本試験では、主に、RuO₄の減少反応を一次反応と仮定することで反応速度定数を導出したが、実際には、共存する水蒸気の影響等、より複雑な因子が影響している可能性がある。一方で、1秒間ごとのRu減少量（mol/s）を比較すると、各試験で同程度の結果が得られていることが分かる（表2-14）。このような現象が観測された要因の1つとして、RuO₄の減少が容器表面との反応に由来している可能性がある。ガラス表面のシラノール基や夾雑物由来の還元剤等がRuO₄の減少反応を促進するような系であった場合には、同一の形状の反応容器であれば同程度の速度でRuO₄は減少するから、表2-14の結果の結果を説明しうる。

表 2-13 Ru 気相反応試験の試験条件 (モル比) と RuO₄ 減少反応の反応速度定数の比較

		Ru に対する H ₂ O のモル比		
		500	2700	15000
Ru に対する HNO ₃ のモル比	100	Exp. 1, $2.06 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ Exp. 7, $1.13 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ Exp. 8, $2.26 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	Exp. 2 $1.94 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	Exp. 3 $7.31 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
	540	※ ¹	Exp. 4 $1.64 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	Exp. 5 $7.92 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
	3000	※ ¹	※ ¹	Exp. 6 $8.36 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

※¹ 蒸気中の硝酸濃度が共沸時の組成よりも高いため試験の対象外

表 2-14 Ru 気相反応試験の試験条件 (モル比) と RuO₄ 減少反応の反応速度の比較

		Ru に対する H ₂ O のモル比		
		500	2700	15000
Ru に対する HNO ₃ のモル比	100	Exp. 1, 6.67×10^{-13} mol/s Exp. 7, 5.52×10^{-13} mol/s Exp. 8, 8.80×10^{-13} mol/s	Exp. 2 6.33×10^{-13} mol/s	Exp. 3 4.38×10^{-13} mol/s
	540	※ ¹	Exp. 4 5.57×10^{-13} mol/s	Exp. 5 6.77×10^{-13} mol/s
	3000	※ ¹	※ ¹	Exp. 6 7.41×10^{-13} mol/s

※¹ 蒸気中の硝酸濃度が共沸時の組成よりも高いため試験の対象外

2.4.2. 反応機構の推定 (気相中 RuO₄ の再酸化機構)

先行研究²⁻¹⁵⁾における窒素ガス雰囲気中での RuO₄ の挙動からも明らかなように、RuO₄ は 150 °C 付近では不安定な物質である。しかしながら、硝酸含有水蒸気を雰囲気ガスとして用いた本試験では、RuO₄ の減少速度は窒素ガス中での減少速度と比較して明らかに遅く、硝酸含有水蒸気により RuO₄ の減少反応が抑制されていることを示す結果となった。また RuO₄ が系中に存在した場合、Ru を含まない試験系と比較して NO₂ の生成速度が大きかった。このことから、RuO₄ が NO₂ の生成に何らかの影響を与えていることが考えられる。RuO₄ が硝酸含有水蒸気中で安定に存在することと、NO₂ の生成速度が増大することを考慮した場合、図 2-104 の反応機構が考えられる。すなわち、RuO₄ が分解生成物 (RuO₂ を想定) に至るまでの中間体である RuO₃ 等を HNO₃ が再酸化することで RuO₄ が再生され、その副生成物として亜硝酸 (HNO₂) が生じ、HNO₂ が分解することで NO₂ が生じるというものである。この反応機構は、RuO₄ を酸化剤として用いる Ley-Griffith 酸化^{2-16), 2-17)} における触媒再生 (Ru の再酸化) 機構と同様のものである。

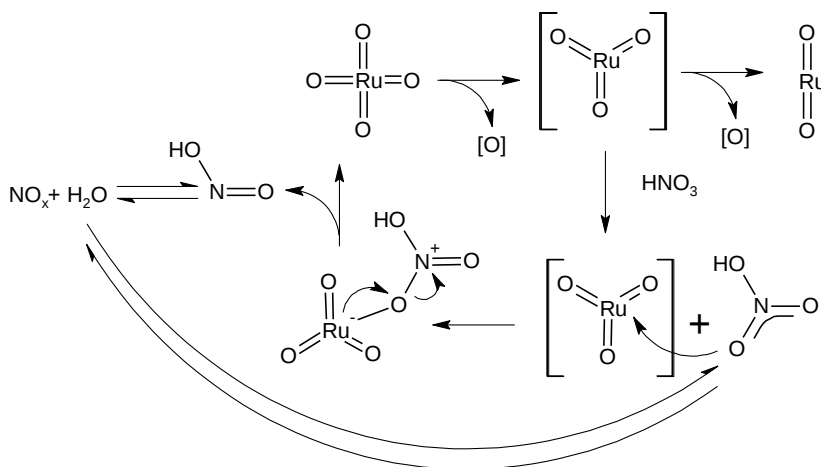


図 2-104 RuO₄ の再酸化反応機構の作業仮説

2.4.3. 反応機構の推定 (還元剤との反応)

Exp. 4 試験結果などのように、反応の初期段階で反応速度が速く、徐々に遅くなるような観測結果がある。これは系中にごく微量に存在した埃等が還元剤として Ru の反応に関与した可能性がある。例えばセルロースのような第一級ヒドロキシ基を有する成分が系中に混在した場合、図 2-105 に示すように、 RuO_4 が還元剤を酸化しながら RuO_3 を生成し、 RuO_3 を硝酸が再酸化することで RuO_4 が再生される経路が考えられる。この経路中でも中間体が分解することで RuO_2 が生じ、 RuO_4 の減少速度を早めている可能性がある。

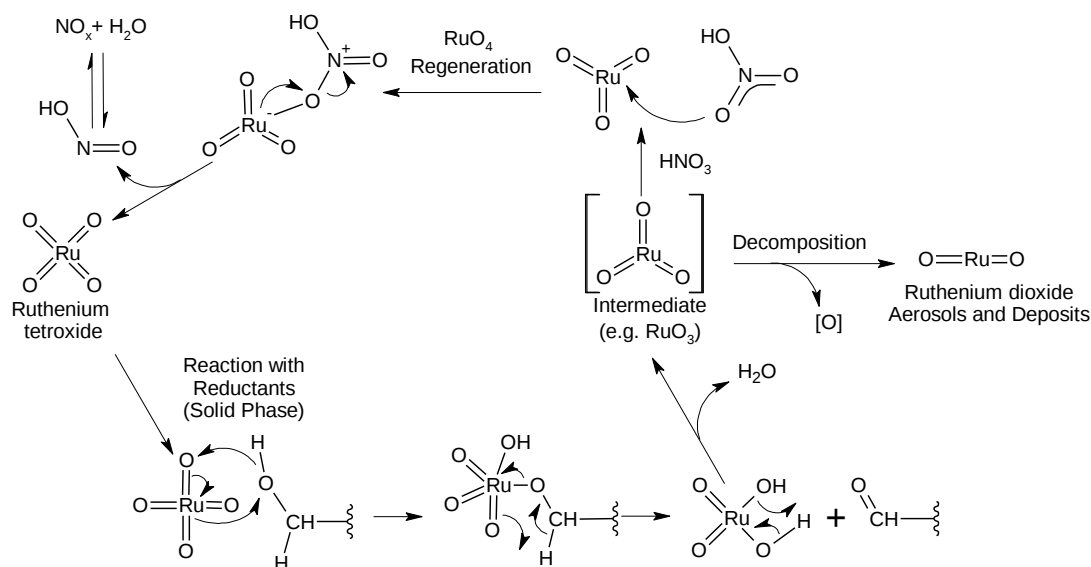


図 2-105 還元剤が存在する場合の反応機構 (作業仮説)

2.4.4. 反応機構の推定 (ガラス表面との反応)

RuO_4 の減少反応が、2.4.3 で示したような還元剤 (埃などの夾雑物) との反応のみが原因であった場合には、還元剤が全て消費された段階で RuO_4 の減少反応は停止するはずである。しかし RuO_4 は減少速度は遅いものの、試験を通して減少を続ける結果が得られている。還元剤と RuO_4 の親和性の違いからある程度の説明は可能であるが、Ru の減少速度 (表 2-14) の値が同程度のものであったことから、反応条件ではほぼ一定のパラメータである、フローセルの表面積、すなわちガラス表面が、気相中の RuO_4 が減少する反応に関与している可能性も考慮した。図 2-106 に反応機構の作業仮説を示す。この反応機構は、①ガラス表面のシラノール基と RuO_4 が反応し、ガラス表面に Ru が固定される、②固定化された Ru が硝酸含有水蒸気由来の HNO_2 及び H_2O と反応する、③加水分解を経て H_2RuO_5 が生成し、それが脱水反応をした場合には RuO_4 が再生される、④しかし、 H_2RuO_5 が NO_2 等の NO_x と反応した場合には、ニトロシルルテニウムが生成し、これが非揮発性であるためガラス表面に沈着物として固定される、というものである。この反応は、 RuO_4 と HNO_2 が反応しニトロシルルテニウムが固相に生じるものであり、シラノール基は触媒として働いている。

HNO_2 や NO_2 は RuO_4 の自発的分解の再酸化プロセスや、 HNO_3 の減少反応から供給される。固相にニトロシルルテニウムとして沈着するという仮説は、本試験で RuO_2 がほとんど回収されていない試験結果とも矛盾しないものである。

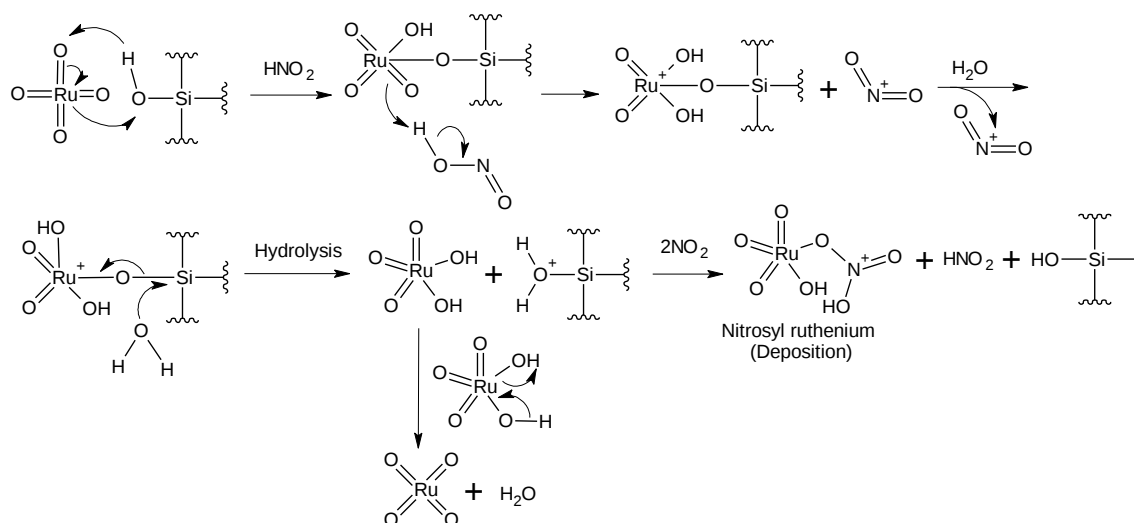


図 2-106 ガラス表面シラノール基と RuO_4 の反応（作業仮説）

2.4.5. 光照射による RuO_4 減少反応への影響

RuO_4 の光分解に関する論文が報告されており²⁻¹⁸⁾、 RuO_4 は UV 照射により分解されるとの結果がある。本試験系でも UV 分光分析を行うために光照射を行っているが、仮に UV 照射により反応に影響があったとしても、再酸化されることで系中の RuO_4 は保持されているものと考えられる。

また光分解の影響が大きかった場合、 RuO_4 は一次反応で分解し、 RuO_4 減少反応の反応速度 (mol/sec) は、系中の Ru 量 (mol) に依存する結果となるはずであるが、本試験ではこのような結果は得られていない(表 2-14)。吸光度が極端に高く、与えた光エネルギーが殆ど RuO_4 の分解に用いられる場合には、全試験で同程度の反応速度 (mol/sec) となりうるが、本研究における試験では吸光度は吸光度も高々 0.3 程度であることから、このようなケースも想定されない。以上のことから、本試験では UV 照射による RuO_4 減少反応への影響は無視できるものと考えられる。また、硝酸についても光分解しうるが、Exp. 1 ~ Exp. 8 と Exp. 7 ~ Exp. 16 は Ru の有無に関する対照試験となっており、硝酸の変化については一定の条件で試験を行っている。このことから、硝酸による RuO_4 の再酸化反応 (安定化効果) を論ずる分には影響が無いものと考察される。

2.4.6. アレニウスプロット (Exp. 1, Exp. 7, Exp. 8)

上述のように、本研究で行った試験では、 RuO_4 の関与する反応は複数の経路が想定されるため、 RuO_4 の減少反応についてアレニウスプロットを行うことは厳密には適当でない。しかし、反応の温度依存性を評価するために、Exp. 1, Exp. 7, Exp. 8 の結果からアレニウスプロットを行った。結果を図 2-107 に示す。アレニウスプロットは右肩下がりの結果を示し、温度が高いほど RuO_4 の減少速度

は速いとの傾向を示した。この結果から、 RuO_4 の気相反応の一部については、温度が高いほど促進されるものがある事が示唆される。

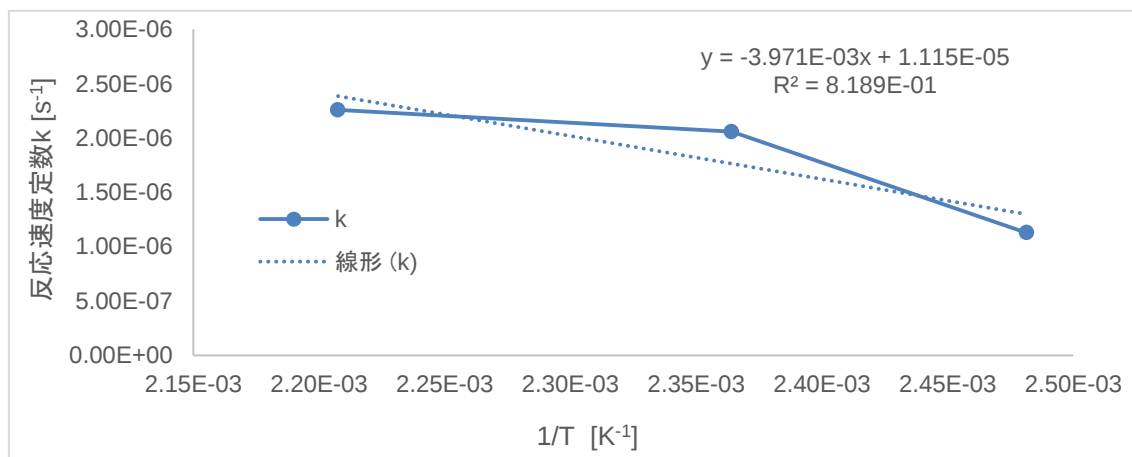


図 2-107 Exp.1、7、8 アレニウスプロット結果

2.5. 結言

本研究では、蒸発乾固事故時の施設内気相中における気体状 Ru の挙動を評価するため、発生気体の状態のみでなく、蒸発乾固事故中の施設内の移行経路内に存在する広範な気相条件について試験を実施した。データを取得する RuO_4 の気相反応について、試験パラメータ（温度、水蒸気濃度、硝酸濃度、 Ru 濃度など）を広範に設定した試験を行い、 RuO_4 の化学的・物理的变化に関するデータを取得した。具体的には、気相組成及び温度を一定条件に制御可能な装置を用い、気相組成、装置内温度、装置内滞留時間等を変化させることで、気相中での気体状 Ru の化学的・物理的变化に関する試験データを取得した。いずれの試験においても RuO_4 の顕著な減少は観測されず、そのほとんどが気相中に保持される結果となった。また、系中の RuO_4 の減少速度 (mol/min) は試験条件によらず似通った値を示した。加えて、 RuO_4 の存在の有無が NO_2 の生成挙動に影響を与えていることが示唆される結果が得られた。これは RuO_4 の分解生成物と HNO_3 が反応し、 RuO_4 が再生される反応の副生成物として NO_2 が生じている可能性も考えられる。反応機構に関する考察から、本試験では RuO_4 は気相中では見かけ上ほぼ分解・化学変化をしておらず、 RuO_4 の減少反応は主に夾雑した還元剤との反応、もしくはガラス表面との反応に依存するものと考えられる。これらの試験結果から、蒸発乾固事故におけるガス状 Ru の移行挙動を評価する上では、ガス状 $\text{Ru}(\text{RuO}_4)$ を含む硝酸含有水蒸気が関与する、気相-固相反応が重要であることが示唆される結果となった。

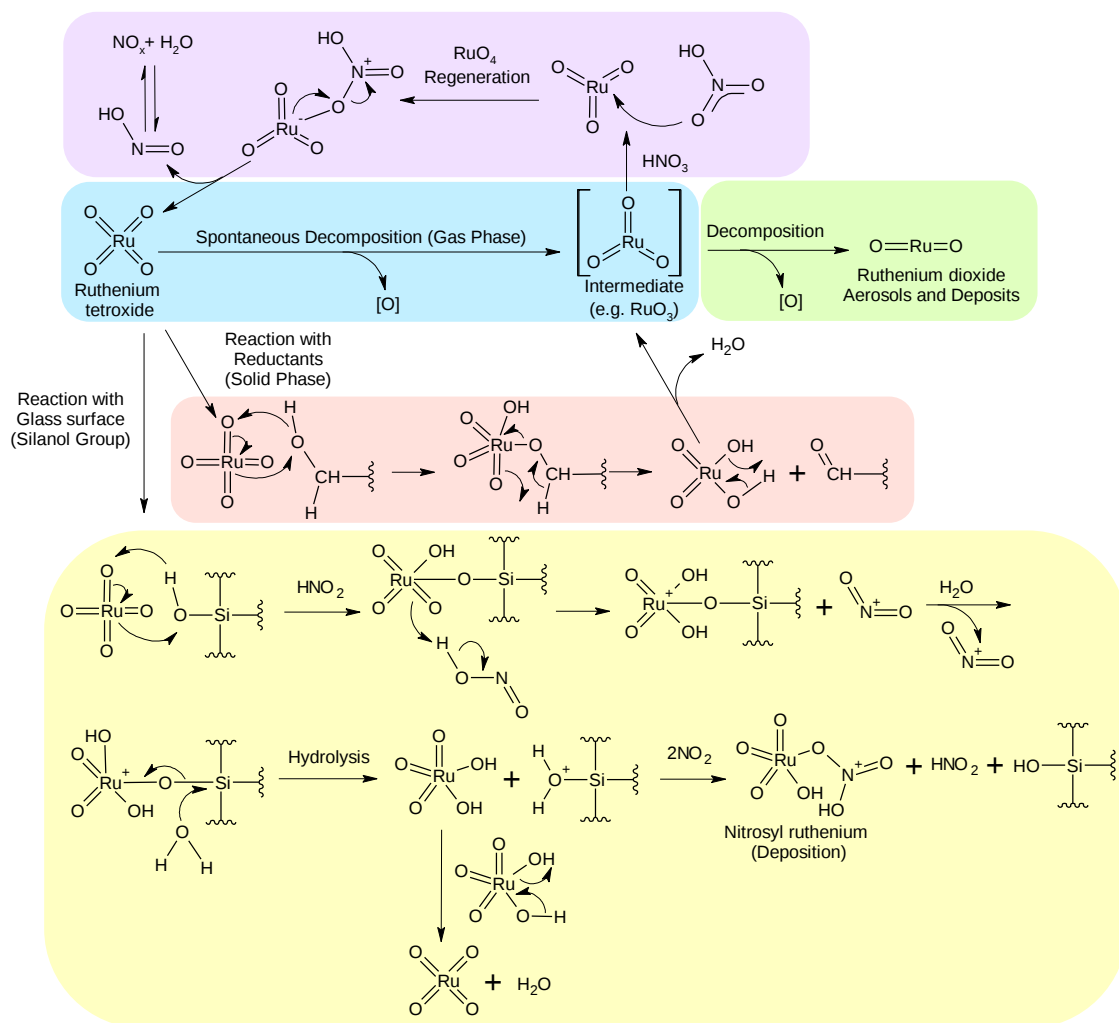


図 2-108 本試験中で想定される硝酸含有水蒸気中の RuO_4 の化学形変化挙動の作業仮説

2.6. 参考文献

- 2-1) 日本原燃株式会社, 「東京電力株式会社福島第一原子力発電所における事故を踏まえた六ヶ所再処理施設の安全性に関する総合的評価に係る報告書(使用前検査期間中の状態を対象とした評価)」, 2012年4月27日.
- 2-2) 宮田 敬士 他, 「六ヶ所再処理工場の確率論的安全評価, (II)高レベル濃縮廃液沸とう事故の発生頻度評価(内的事象)」, 日本原子力学会和文論文誌, **7**[2], 85–98 (2008).
- 2-3) J. P. Mercier *et al.*, "Application of Probabilistic Approach to UP3-A Reprocessing Plant". *IAEA-TECDOC-711* **95**, (1993).
- 2-4) M. Philippe *et al.*, "Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Storage Tanks", in *Proc. 21st DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference* 831–843 (1991).
- 2-5) Y. Yamane *et al.*, "Release of Radioactive Materials from High Active Liquid Waste in Small-Scale Hot Test for Boiling Accident in Reprocessing Plant", *J. Nucl. Sci. Technol.* **53**, 783–789 (2016).
- 2-6) C. Mun *et al.*, "Review of Literature on Ruthenium Behavior in Nuclear Power Plant Severe Accidents", *Nucl. Technol.* **156**, 332–346 (2006).
- 2-7) C. Mun *et al.*, "Study of RuO₄ Decomposition in Dry and Moist Air", *Radiochim. Acta* **95**, 643 (2007).
- 2-8) Design and Operation of Off-gas Cleaning Systems Technical Reports at High Level Liquid Waste Conditioning. in *TECHNICAL REPORTS SERIES* No. 291 (1988).
- 2-9) H. Igarashi *et al.*, "Effect of Calcining Temperature on Volatilization of Ruthenium in Batch Calcination of Simulated High-Level Liquid Waste", *Radiochimica Acta* **60**, 143 (1993).
- 2-10) 田代 信介 他, 「高レベル濃縮廃液の乾固過程におけるルテニウムの放出特性」, 日本原子力学会和文論文誌, **14**[4], 227–234 (2015).
- 2-11) T. Kato *et al.*, "Study on Volatilization Mechanism of Ruthenium Tetroxide from Nitrosyl Ruthenium Nitrate by Using Mass Spectrometer", *J. Nucl. Mater.* **479**, 123–129 (2016).
- 2-12) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ, 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書」 (2014).
- 2-13) S. Tashiro *et al.*, "Release of Radioactive Materials from Simulated High-Level Liquid Waste at Boiling Accident in Reprocessing Plant", *Nucl. Technol.* **190**, 207–213 (2015).
- 2-14) 吉田 一雄, 石川 淳, 「MELCORコードを用いた再処理施設の廃液沸騰事象解析」, JAEA-Research 2012-026, (2012).
- 2-15) 日本原子力研究開発機構, 「平成27年度原子力施設等防災対策等委託費(再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等)事業事業報告書」(2016).
- 2-16) S. V. Ley *et al.*, "Tetrapropylammonium Perruthenate, Pr₄N⁺RuO₄⁻, TPAP: A Catalytic

- Oxidant for Organic Synthesis", *Synthesis (Stuttg)*. **1994**, 639–666 (1994).
- 2-17) W. P. Griffith *et al.*, "Preparation and Use of Tetra-n-butylammonium Per-ruthenate (TBAP reagent) and Tetra-n-propylammonium Per-ruthenate (TPAP reagent) as New Catalytic Oxidants for Alcohols", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1625–1627 (1987).
doi:10.1039/C39870001625
- 2-18) G. L. Zimmerman *et al.*, "Photochemical Decomposition of Ruthenium Tetroxide", *J. Phys. Chem.* **94**, 2399–2404 (1990).

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

3.1. 概要

高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでに廃液から気相へ移行する気体状 Ru は移行経路中での蒸気の凝縮に伴い、その一定量が経路内へ沈着するものと考えられる。このような蒸気凝縮に伴う気体状 Ru の移行挙動に関するデータを取得するため、連続（流通）式の試験装置を用い、気体状 Ru の移行経路を蒸気凝縮が生じる温度に設定するとともに、気相組成等を変化させることで、移行経路中での蒸気凝縮が与える気体状 Ru の移行挙動への影響を評価した。試料は RuO_4 とし、気相組成は、沸騰初期から蒸発乾固に至る広い範囲を対象として Ru の挙動を把握できるよう設定した。（3.2 節）

気体状 Ru の建屋内での移行挙動のモデル化に資するためには、実験で再現した現象から得られたデータを整理し、実施設で想定される現象に適応可能な情報を導出する必要がある。具体的には、移行挙動に影響すると考えられる実験装置内の硝酸及び水の混合蒸気（以下、混合蒸気という）の温度、流量、気液各相の硝酸モル分率等のパラメータに関する情報との関連で整理する必要がある。これらのパラメータに係る情報は実測が困難であるため、計算コードによる Ru 気相部移行試験装置内の熱流動解析により推定し、凝縮液中の Ru 量との相関関係の定量化のためのデータ整理に供した。また、試験データの整理として凝縮液中の Ru 量の変化と凝縮液量との相関の定量的な分析を試行した（3.3 節）。

高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでに廃液から気相へ移行する気体状 Ru 及びエアロゾル状難揮発性元素（以下「Ru 等元素」という。）の外部への放出を抑制する方法の一つとしてスプレー塔による Ru 等元素の除去が考えられる。そこで、気相中に存在する Ru 等元素に対して直接スプレー液を噴き付ける試験を実施し、放出抑制効果に影響があると考えられる複数のパラメータについて Ru 等元素の除去への影響を調査した。このスプレー効果試験では、基本的に高レベル濃縮廃液を模擬したコールド模擬廃液を沸騰させることにより発生する Ru 等元素を含む水蒸気を気相（Ru 等元素を含む気相）として使用したが、一部の試験では 2 章及び 3.2 節の試験において使用した硝酸含有水蒸気と気体状の RuO_4 の混合気体を気相として使用した。（3.4 節）

3.2. 気体状 Ru の蒸気凝縮に伴う移行挙動の把握

3.2.1. 概要

蒸発乾固事故時には、硝酸蒸気を含んだ水蒸気(硝酸含有水蒸気)が気体状 Ru と共に放出されると想定されている。その際、移行経路の温度が露点よりも低い場合には、蒸気の凝縮が発生し、それに伴って気相中の Ru が凝縮液中へ移行することが予想される。先行研究^{3.2-1)}において、経路温度および凝縮液量と RuO₄ の Leak Path Factor (LPF) の関係の評価しており、非凝縮条件(120 °C)では LPF は 0.99 以上(99%以上の Ru が反応管内を通過)であるのに対し、経路温度が 20 °C の場合には LPF は 5×10^{-4} (99.5%の Ru が反応管内に捕集)であるとの結果が得られている。しかしながら、蒸気凝縮が発生する系における Ru の移行挙動を評価する為には、多成分系での蒸気凝縮に伴う物質移行と気液系の化学吸収を連立して評価する必要がある。この現象は、壁面温度・気相温度の変化、気相組成の変化、気相組成変化に伴う Ru の化学変化、蒸気凝縮の発生、凝縮液(壁面+ミスト)への気体状 Ru 化合物の化学吸収、ミスト(気相中で発生する微粒子状の凝縮液)・エアロゾル(気相中で生じた RuO₂ などの固体微粒子)の移行など、複数の物理現象と化学反応が同時に関与する複雑なものであるから、各々の事象に対し定量的な評価を行うには知見が不足している。それ故に、経路温度の他にも LPF に対し大きく影響を与えるパラメータが存在する可能性がある。本研究では、蒸発乾固事故で想定される幅広い気相条件の中での気体状 Ru の移行挙動を試験的に評価するとともに、蒸気凝縮が Ru の LPF に与える様々な影響の中で、特にその程度が大きい事象を見出すことを目的とする。気体状 Ru 化合物及び硝酸含有水蒸気の混合ガスを一定速度で供給可能な試験装置である「Ru 気相部移行試験装置」を用い、温度管理された反応管へ気体状 Ru および硝酸含有水蒸気の混合ガスを供給することで、蒸気凝縮を生じさせ、それに伴う気体状 Ru 化合物の LPF の変化を評価した。また、3.3 項において、各試験で得られた結果の整理を行った。

3.2.2. 試験

3.2.2.1. 試験条件の設定

CLPF(Condensation Leak Path Factor) 試験の条件に考慮すべきパラメータとして、検体ガス(Ru を含む硝酸含有水蒸気)の蒸気濃度および蒸気組成(Ru/HNO₃/H₂O のモル比)が考えられる。この 2 種のパラメータを変化させた試験を実施することで、蒸気凝縮が気体状 Ru の移行挙動に与える影響を評価する。試験を行う蒸気組成は、HNO₃/Ru および H₂O/Ru モル比の 2 種のパラメータを考慮し、試験条件のマトリックスを作成した(表 3.2-1)。表 3.2-1 の中で Ru に対する HNO₃ 及び H₂O の比が最も値の小さい条件(CLPF-1、Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/500)は過去に JAEA で実施した試験の結果^{3.2-2)} から、最も Ru 発生速度が大きい時のガス組成(凝縮液の Ru 濃度および硝酸濃度から算出)を模擬したものである。CLPF-2~CLPF-6 は、CLPF-1 の組成のガスが、沸騰初期に発生した蒸気との混合や、壁面材料との反応による沈着など何らかの要因で Ru が気相中からある程度除かれた条件を想定し、1/100/500 よりも高い HNO₃/Ru や H₂O/Ru 比を含むよう条件設定を行っている。Ru/HNO₃/H₂O = 1/450/500、1/2000/500 および

1/2000/2250 については、硝酸水溶液の共沸混合物の濃度(15.6 mol/L)よりも硝酸濃度が高く、蒸発乾固事故時に想定される気相の $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 比よりも高いことから試験の対象外とした。

表 3.2-1 蒸気組成試験条件(CLPF-1 – CLPF-6)

		$\text{H}_2\text{O}/\text{Ru}$ モル比		
HNO_3/Ru モル比		500	2250	10000
	100	CLPF-1^{*1} $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/100/500$	CLPF-2 $1/100/2250$	CLPF-3 $1/100/10000$
	450	- ^{*2}	CLPF-4 $1/450/2250$	CLPF-5 $1/450/10000$
	2,000	- ^{*2}	- ^{*2}	CLPF-6 $1/2000/10000$

※¹ 試験番号(Condensation Leak Path Factor)

※² 硝酸水溶液共沸混合物(15.6 mol/L)より硝酸濃度が高いため試験の対象外

表 3.2-1 に示す試験に加えて、モル比を $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/100/500$ とした試験について、モル比を一定とし、以下の CLPF-7、8 として蒸気供給速度をパラメータとする試験を実施した。

CLPF-7 : $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1.5/150/750$

CLPF-8 : $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 2/200/1000$

また、表 3.2-1 に示す試験に加えて、より幅広い気相条件を模擬した試験を行うため、以下の CLPF-9 として、CLPF-6 の 20 倍の硝酸含有水蒸気量を用いた試験も実施した。

CLPF-9: $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/40000/200000$

恒温槽の温度は全ての試験で 60 °C とした。これは先行研究^{3.2-1)}において試験温度が 60 °C の際に、 $\text{LPF} = 0.26$ と、0~1 の中で中間的な値をとる試験条件であったためである。多くの試験で LPF がほぼ 0、もしくはほぼ 1 の結果が得られた場合には、試験パラメータの変化が Ru の移行挙動に与えた変化を評価することが困難となる。このため、LPF の値がなるべく 0~1 の中で中間的な値をとるよう試験温度を設定する必要がある。

反応管に供給する蒸気温度は 150 °C とした。

CLPF-1~9 の試験について、モル供給速度を含めた試験条件を表 3.2-2 に示す。試験装置の性能から、Ru の供給速度はおよそ 1.60×10^{-6} mol/min となるよう調整した。Ru の安定供給の観点から試験時間の上限を 180 min とし、また試験装置が取り扱える凝縮液量の上限である 50 mL を蒸気供給量の上限として試験時間を設定している。

表 3.2-2 CLPF 試験条件一覧

試験条件項目	単位	CLPF-1	CLPF-2	CLPF-3	CLPF-4	CLPF-5	CLPF-6	CLPF-7	CLPF-8	CLPF-9
HNO ₃ モル当量	-	100	100	100	450	450	2000	100	100	40000
H ₂ O モル当量	-	500	2250	10000	2250	10000	10000	500	500	100000
試験時間	min	180	180	60	120	120	30	180	180	6
Ru 供給速度	mol/min	1.60×10 ⁻⁶	1.60×10 ⁻⁶	1.60×10 ⁻⁶	1.60×10 ⁻⁶	1.60×10 ⁻⁶	1.60×10 ⁻⁶	2.40×10 ⁻⁶	3.20×10 ⁻⁶	1.60×10 ⁻⁶
Ru 供給量	mol	2.88×10 ⁻⁴	2.88×10 ⁻⁴	9.60×10 ⁻⁵	1.92×10 ⁻⁴	1.92×10 ⁻⁴	4.80×10 ⁻⁵	4.32×10 ⁻⁴	5.76×10 ⁻⁴	9.60×10 ⁻⁶
硝酸濃度	mol/L	8.22	2.33	0.55	8.22	2.33	8.22	8.22	8.22	8.22
硝酸水溶液 供給速度	μL/min	19.4	69.5	293	87.5	310	389	29.1	38.8	7777
硝酸供給量合 計	μl	3492	12510	17580	10500	37200	11670	5238	6984	46662
供給蒸気温度	°C	150	150	150	150	150	150	150	150	150
試験温度	°C	60	60	60	60	60	60	60	60	60

3.2.2.2. 試験装置

試験装置としては、Ru 気相部移行試験装置^{3.2-1)} (図 3.2-1)を用いた。本装置は恒温槽内に設置したガラス製の配管(施設内の移行経路を模擬)に気体状 Ru (RuO₄)を含む硝酸含有水蒸気を、乾燥空気をキャリアガスとして一定速度で供給し、様々な気相条件における Ru、硝酸及び水の移行挙動を評価することができる。本試験では気相温度を 60 °C とし、硝酸含有水蒸気を反応管内で凝縮させることで、蒸気凝縮が Ru の移行挙動に与える影響を評価した。Ru 供給系については Ru 気相反応試験装置と同一のものを使用しているが、凝縮液を回収可能な反応管を使用する点、Ru 回収部にガラスフィルタを設置している点、および蒸気発生器の仕様が異なる。

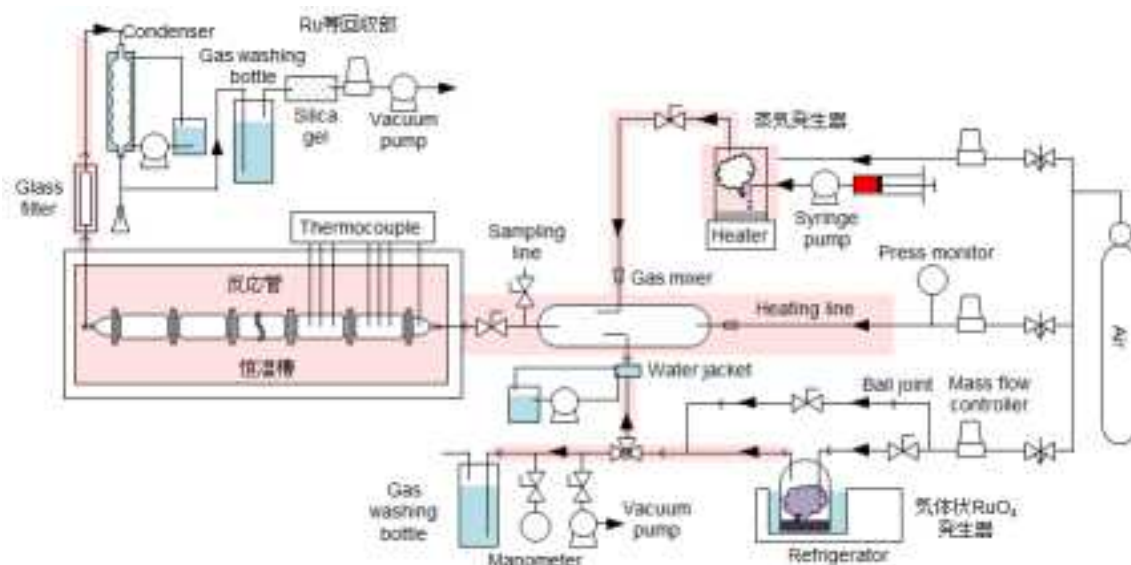


図 3.2-1 Ru 気相部移行試験装置の概略図

(1) 蒸気発生器

蒸発乾固事故時には、気体状 Ru 化合物と共に硝酸含有水蒸気はその組成を変化させながら発生する。それ故、事故時に想定される気相条件を模擬するためには、任意の組成の硝酸含有水蒸気を試験装置へ供給する必要がある。そこでシリンジポンプと蒸発缶からなる蒸気発生器を製作し試験に用いた(図 3.2-2、図 3.2-3)。シリンジに任意の濃度の硝酸水溶液を入れ、シリンジポンプを用いて 250 °C 以上に加熱された蒸発缶へ供給することで、一定速度・一定組成の硝酸含有水蒸気を発生させる仕様である。供給された硝酸水溶液は瞬時に蒸発することから、液相中と同じ濃度の硝酸含有水蒸気がガス混合器へ供給される(硝酸水溶液が瞬時に蒸発するに十分な固液接触面積を得るため、蒸発缶の内部には充填剤としてステンレス製の充填剤が敷かれている)。また、脈流防止策として、硝酸水溶液の供給配管の先端を蒸発缶の内壁に接触させる・固液接触による冷却から部分的な液溜まりが生じないよう装置を傾けて設置するなどの措置を施している。



図 3.2-2 蒸気発生器の外観



図 3.2-3 蒸気発生器の内部構造

(2) 反応管

移行経路内に凝縮液が発生するため、これを移行距離ごとに回収可能な反応管を作成し試験に用いた(図 3.2-4、図 3.2-5、図 3.2-6)。試験時には 9 本の反応管および入口配管、出口配管を直列に接続して使用することで、凝縮液や Ru の各段での捕集量を、移行距離と関連付けながら評価することが可能である。試験においては 150 °C の検体ガスを 60 °C に温度調節された反応管へ供給するため、反応管内には温度分布が生じる。反応管内の温度分布と各成分の移行挙動の関連を評価するため、一部の反応管には熱電対が設置可能である。検体ガスの反応管への供給口と、反応管から Ru 回収系への出口においては、経路の断面積が急激に変化することから、渦流が発生する可能性がある。そのため、反応管の入口および出口に釣鐘型のガス導入口/導出口を設けた(図 3.2-5)。また、本試験では RuO_4 の有機物に対する反応性の高さから、反応管の接続部にはグリスやガスケットを用いることができない。そこで、断面を鏡面仕上げとし、反応管同士を専用の治具を用いて圧着することで、気密を保つ仕様とした。

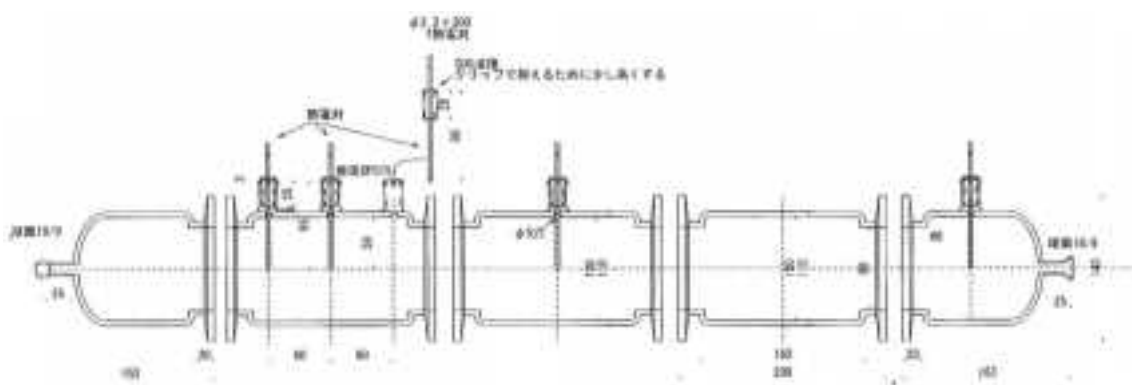


図 3.2-4 反応管概略図



図 3.2-5 試験時の反応管全体外観

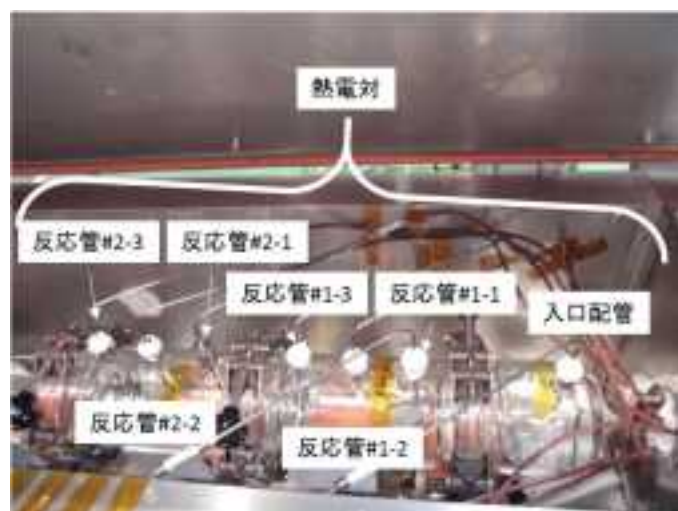


図 3.2-6 熱電対を設置した際の反応管の外観

(3) Ru 等回収部

反応管を通過した検体ガスは Ru 等回収部(図 3.2-7)を用いて各成分の回収が行われた後に装置外へ排気される。Ru 等回収部は、ガラスフィルタ (ADVANTEC、86R、21mmI.D.×25 mmO.D×90 mm)、コンデンサ (リービッヒ冷却器、4 °C 冷却)、ガス吸収瓶 (300mL 0.1 mol/L NaOH 水溶液×2) から構成される。反応管内で捕集されなかった粒子状物質 (RuO₂ を想定) をガラスフィルタで捕集し、残った気体状 Ru をコンデンサおよびガス吸収瓶で回収する仕様である。



図 3.2-7 Ru 等回収部の外観

3.2.2.3. 試験方法

(1) 暖機運転および気体状 RuO_4 発生量評価

試験前に約 5 g の固体 RuO_4 を”気体状 RuO_4 発生器”のガラス容器に入れ、 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ で冷却・保存を行った。また、反応管が収められた恒温槽の温度を $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定し、暖機運転を開始した。反応管よりも後部の加熱配管は、フィルタ内での凝縮を防ぐために $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定した。気体状 RuO_4 発生器の冷却器の冷媒(エチレングリコール-水系)が $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ になったことを確認した後、固体 RuO_4 が収められたガラス容器を冷媒の中に浸漬させ、1 時間程度放置することで発生器内を定常状態とした。その後 RuO_4 キャリアガス(乾燥空気)を用いて、気体状 RuO_4 を約 10 分間ドレイン側ガス吸収瓶(300 mL 0.1 mol/L NaOH aq.)へ供給し、気体状 RuO_4 の供給速度の安定を待った。気体状 RuO_4 の発生速度を評価するため、気体状 RuO_4 発生器に直接接続されたガス吸収瓶(300 mL 0.1 mol/L NaOH aq.)へ気体状 RuO_4 を試験条件(表 3.2-3)と同様のキャリアガス流速で 10 分間供給した。この際、水頭圧により装置内圧が変化しないよう、マノメーターによる圧力差の評価と、吸引ポンプとニードルバルブを用いた内圧調整を実施した。

蒸気発生器からの硝酸含有水蒸気の発生は、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定したホットプレート(CLPF-1, 2, 4, 7, 8)ないし電気コンロ(CLPF-3, 5, 6, 9)上で蒸発缶を加熱することで行った。10 分間程度の暖機運転を行った後に、硝酸水溶液を供給した(流速は表 3.2-3 の通り)。暖機運転中に生じた硝酸含有水蒸気は、ガス混合器後部に設けられたドレイン用の回収系へ送られるようバルブの操作を行った。

(2) 試験操作

気体状 Ru 発生器および蒸気発生器のセットアップが終了した後に、気体状 Ru と硝酸含有水蒸気の両方がガス混合器へ送られるようバルブ操作を行い、10 分間程度ドレイン回収系に検体ガス(硝酸含有水蒸気+気体状 RuO_4 +キャリアガス(乾燥空気)の混合気体)を供給した。恒温槽内温度が $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で安定していることを確認した後に、バルブ操作により検体ガスを反応管へ供給し、試験開始とした。検体ガスを 150 分間供給する間の内圧調整は、 Ru 回収系のガス吸収瓶に接続された吸引ポンプの流量をマスフローコントローラーにより制御することで行い、ゲージ圧がゼロを示すよう(装置内外の圧力差がゼロになるよう)調整した。所定時間経過後にバルブ操作により検体ガスの供給を停止し、回収操作のために一晩程度室温で冷却を行った。

(3) 凝縮液および Ru の回収

凝縮液の回収はマイクロピペットとエアードスターによる掃気により行った。その後 1.0 mol/L の硝酸水溶液 10 mL と超純水 20 mL による洗浄を行い、反応管の内壁に沈着した可溶性 Ru (ニトロシルルテニウム及び RuO_4 を想定)と、回収しきれなかった凝縮液に含まれる Ru の回収を行った。洗浄後の反応管をナイロン/ポリエチレンフィルム系のバッグ(セイニチ, LZ-24)に入れ、 Ru 溶出液^{3.2-3)}(5 g/L ペルオキシ二硫酸カリウム in 0.2 mol/L KOH 水溶液)を 2.0 L に 1 日以上浸漬することで、内壁に沈着した不溶性 Ru (RuO_2 を想定)を回収した。その他の配管類やガラスフィ

ルタについても、硝酸水溶液および超純水による洗浄と、Ru 溶出液による処理を実施した。凝縮液中や洗浄液中に沈殿物が生じていた場合には、孔径 0.1 μm の PTFE 製フィルタで濾過を行い、分析の前処理に供した。フィルタで回収された濾滓についても、各々 Ru 溶出液による処理を行い、Ru の回収を行った。各検体中に含まれる Ru 量の分析は、ICP-MS により行った。

表 3.2-3 各 CLPF 試験における装置運用パラメータ一覧

	単位	CLPF-1	CLPF-2	CLPF-3	CLPF-4	CLPF-5	CLPF-6	CLPF-7	CLPF-8	CLPF-9
RuO ₄ キャリアガス流速	NL	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.15	0.2	0.1
硝酸含有水蒸気キャリアガス流速	NL	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
検体ガス キャリアガス流速	NL	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0	0.1
合計 キャリアガス流速	NL	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
RuO ₄ 恒温槽温度	°C	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10
気体状 RuO ₄ 供給配管温度	°C	Room Temp.	Room Temp.	Room Temp.	Room Temp.	Room Temp.	Room Temp.	Room Temp.	Room Temp.	Room Temp.
コンデンサ温度	°C	4	4	4	4	4	4	4	4	4
恒温槽温度	°C	60	60	60	60	60	60	60	60	60
硝酸水溶液 ヒーター温度	°C	250	250	250	250	250	250	250	250	550
混合器温度	°C	150	150	150	150	150	150	150	150	150
ガラスフィルタ 温度	°C	70	70	70	70	70	70	70	70	70

3.2.3. 試験結果

3.2.3.1. CLPF-1 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/100/500$)

(1) Ru の挙動

CLPF-1 試験結果一覧を表 3.2-4 に記す。LPF は 0.923 であり、大部分の気体状 Ru が反応管内を通過する結果となった。反応管内で捕集された Ru は約 8%であった(図 3.2-9)。ガラスフィルタ中で回収された Ru は約 1%であり、反応管内を通過した Ru はほとんどが気体状 Ru であったことを示している。ガラスフィルタを通過した Ru のほとんど(84.0%)はガス吸収瓶で回収され、コンデンサ内での回収率は 7.4%程度であった。

(2) 硝酸含有水蒸気の挙動

CLPF-1 は全試験条件の中で最も蒸気供給速度が小さい試験系であることから、反応管内での凝縮は相対的に少なく、コンデンサ内での凝縮が主となる結果となった。図 3.2-8 は反応管内の凝縮液量の分布であるが、全体を通して回収量は少量であり、実験誤差によるばらつきが主に影響していると考えられる結果となった。なお、反応管内の凝縮液の酸濃度は、得られた液量が微量であったことから測定はできなかった。

(3) 物質収支

Ru の見込み供給量に対する回収量の比率は 110%程度であったことから、試験中の Ru の供給は概ね安定していたものと考えられる。凝縮液の回収率は 96.7%であり、回収操作中の損失は僅かであったことを示す結果となった。検体ガスのモル比は、 $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/104/518$ であり、目標値との差は 4%程度であった。このことから、目標としたモル比を持つ検体ガス用いた試験が実施できたものと考えられる。

(4) 凝縮液の UV-Vis 分析結果

凝縮液の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 3.2-10 に示す。反応管内で回収された凝縮液はごくわずかであったことから、UV 分析に供するだけの検体を得られなかった。コンデンサ内での凝縮液についてのみ分析を行った。400 ~ 500 nm 付近に極大吸収波長を持つスペクトルが得られており、この値がニトロシルルテニウムのもものと一致^{3.2-4),3.2-5)}したことから、凝縮液中の Ru の化学形はニトロシルルテニウムであることが分かる。また、硝酸水溶液の UV 吸収スペクトルも併せて評価した(図 3.2-11)。300 nm 付近の UV 吸収は硝酸水溶液に由来するものであることが分かる。

表 3.2-4 CLPF-1 試験結果一覧

評価項目		CLPF-1	
LPF		0.923	-
Ru 供給速度	入口吸収瓶	1.40×10^{-6}	mol/min
	Ru 回収量からの計算値	1.54×10^{-6}	mol/min
試験時間		180	min
Ru 見込み供給量 ^{※1}		2.52×10^{-4}	mol
Ru 回収量 ^{※2}		2.77×10^{-4}	mol
Ru 回収量/Ru 見込み供給量		110.0	%
HNO ₃ /Ru	目標値	100	-
	実測値	104	-
H ₂ O/Ru	目標値	500	-
	実測値	518	-
反応管 Ru	凝縮液＋硝酸水溶液洗浄	5.7	%
	Ru 溶出液処理	2.0	%
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	0.8	%
	Ru 溶出液処理	0.1	%
コンデンサ凝縮液 Ru		7.4	%
ガス吸収瓶 Ru		84.0	%
反応管内凝縮液量		0.12	ml
コンデンサ内凝縮液量		2.75	ml
コンデンサ内凝縮液酸濃度		8.012	mol/L
コンデンサ通過蒸気 ^{※3}		0.51	ml
凝縮液回収率 ^{※4}		96.7	%

※1 入口ガス吸収瓶中の Ru 濃度から得られた Ru 供給速度を元に算出した、試験時間中での Ru の見込み供給量。

※2 試験後に反応管、ガラスフィルタ、コンデンサ、ガス吸収瓶で回収された Ru 量の総和

※3 10 °C の飽和水蒸気がコンデンサを通過したと仮定した場合の、試験時間内に通過した蒸気中の水分量、水蒸気量は Tetens の式 (Tetens, V.O. 1930. Über einige meteorologische. Begriffe, Zeitschrift für Geophysik. 6:297-309.) による

※4 回収可能な硝酸水溶液量(硝酸水溶液供給量・コンデンサ通過蒸気量)に対する回収率

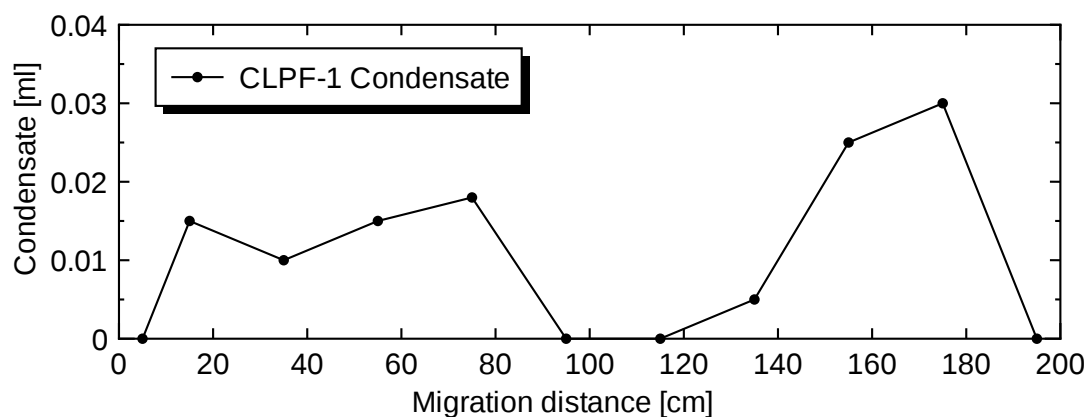


図 3.2-8 反応管内凝縮液量分布(CLPF-1)

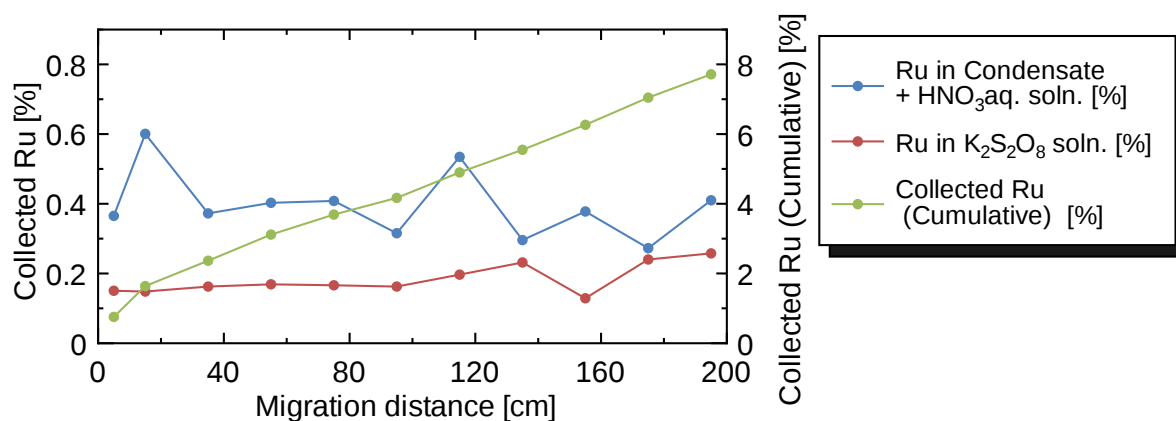


図 3.2-9 反応管内 Ru 分布(CLPF-1)

(*K₂O₂O₈ soln. は Ru 溶出液のことである)

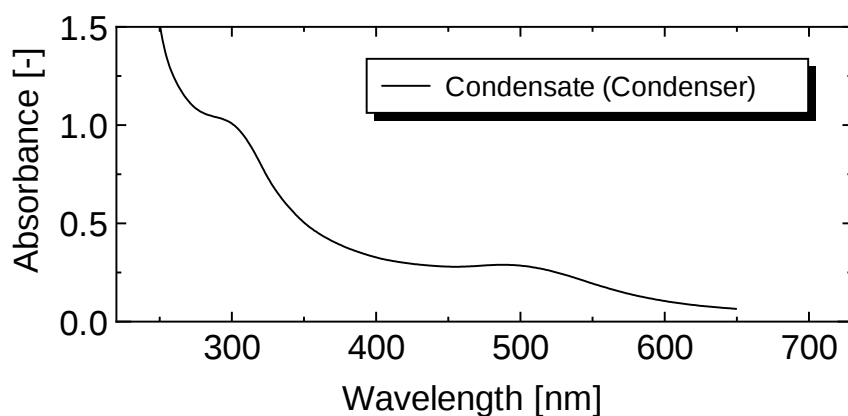


図 3.2-10 凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-1)

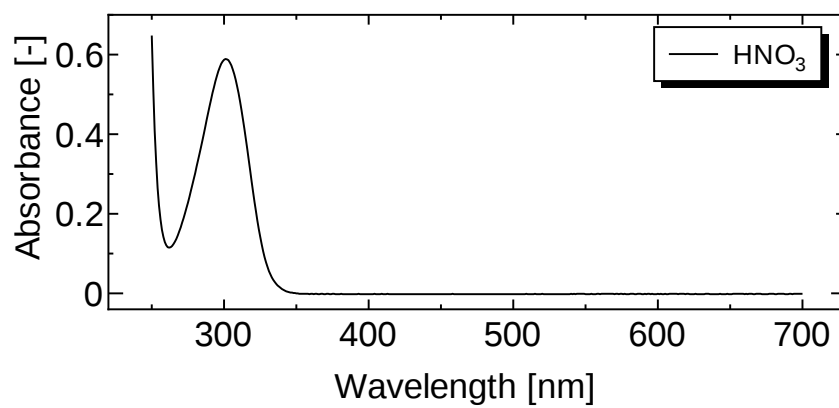


図 3.2-11 硝酸水溶液の UV 吸収スペクトル

3.2.3.2. CLPF-2 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/2250)

(1) Ru の挙動

CLPF-2 試験結果一覧を表 3.2-5 に記す。LPF は 0.433 であり、一部の気体状 Ru が反応管内を通過する結果となった。反応管内で捕集された Ru は約 56.8%であった。凝縮液中の Ru 量は全体の約 45%であったのに対し、Ru 溶出液で回収された Ru 量は約 11.8%であった(表 3.2-5、図 3.2-12)。凝縮液中の Ru については反応管の初段付近で主に回収されたのに対し、Ru 溶出液に回収された Ru(沈着 RuO₂に相当)は、反応管毎に 1%程度の回収量であり、大きく変化しない結果となった。ガラスフィルタ中で回収された Ru は約 10.6%であり、特に Ru 溶出液で回収された分量が、Ru 全量に対し 9.3%と、他の試験結果よりも多い値となった。このことは、本試験では投入した RuO₄ が、RuO₂ エアロゾルとして反応管内を移行したことを示唆している。ガラスフィルタを通過した Ru の多くはガス吸収瓶で回収(28.7%)され、コンデンサ内での回収率は 4.0%程度であった。

(2) 硝酸含有水蒸気の挙動

図 3.2-12 に反応管内における凝縮液量および酸濃度分布を示す。移行距離の増加に伴って凝縮液量が低下した。投入硝酸濃度が 2.3 mol/L であったのに対し、凝縮液中の硝酸濃度は 7~10 mol/L 程度と、硝酸濃度が投入時よりも高い凝縮液が得られた。凝縮液量は反応管内の量よりもコンデンサ内で回収された量の方が多かった(表 3.2-5)。コンデンサ内の凝縮液酸濃度は 0.342 mol/L であったことから、反応管の後半部では硝酸濃度が希薄な蒸気が移行していたものと考察される。

(3) 物質収支

Ru の見込み供給量に対する回収量の比率は 108%程度であった。これはリークを防ぐ観点から装置内圧を 0.1 kPa 程度負圧にした状態で試験を行ったため、見込み供給量を評価した際よりも RuO₄ の昇華速度が大きかったためであると考えられる。しかし、検体ガスのモル比は、Ru/HNO₃/H₂O = 1/72/1626 であり、概ね目標としたモル比を持つ検体ガス用いた試験が実施できたものと考えられる。凝縮液の回収率は 76.1%と他の試験よりも低い結果となった。これは CLPF-2 試験では反応管に付着した凝縮液表面に薄膜のようなものが生じており、回収操作時の困難から回収漏れが生じたためである。ただし Ru については、その後の回収操作(硝酸水溶液洗浄、超純水洗浄、Ru 溶出液処理)で定量的に回収されたものと考えられる。

(4) 凝縮液の UV-Vis 分析結果

凝縮液の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 3.2-14 に示す。また、反応管洗浄液の UV 吸収スペクトルを図 3.2-15 に示す。UV 吸収スペクトルはニトロシルルテニウムのもものと一致したことから、CLPF-1 よりも供給硝酸濃度が低い CLPF-2 においても、凝縮液中の Ru の化学形はニトロシル

ルテニウムであることが分かる。図 3.2-16 には、ガラスフィルタを Ru 溶出液で処理した溶液の UV 吸収スペクトルを示した。得られたスペクトルは過ルテニウム酸の UV 吸収スペクトルと一致した。このことから、ガラスフィルタで捕集された硝酸水溶液不溶性の Ru は RuO₂ であることが示唆される。

表 3.2-5 CLPF-2 試験結果一覧

評価項目		CLPF-2	
LPF		0.433	-
Ru 供給速度	入口吸収瓶	2.04×10 ⁻⁶	mol/min
	Ru 回収量からの計算値	2.21×10 ⁻⁶	mol/min
試験時間		180	min
Ru 見込み供給量 ^{※1}		3.67×10 ⁻⁴	mol
Ru 回収量 ^{※2}		3.99×10 ⁻⁴	mol
Ru 回収量/Ru 見込み供給量		108.6	%
HNO ₃ /Ru	目標値	100	-
	実測値	72	-
H ₂ O/Ru	目標値	2250	-
	実測値	1626	-
反応管 Ru	凝縮液＋硝酸水溶液洗浄	45.0	%
	Ru 溶出液処理	11.8	%
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	1.3	%
	Ru 溶出液処理	9.3	%
コンデンサ凝縮液 Ru		4.0	%
ガス吸収瓶 Ru		28.7	%
反応管内凝縮液量		2.72	ml
コンデンサ内凝縮液量		6.30	ml
コンデンサ内凝縮液酸濃度		0.34	mol/L
コンデンサ通過蒸気 ^{※3}		0.51	ml
凝縮液回収率 ^{※4}		76.1	%

※1 入口ガス吸収瓶中の Ru 濃度から得られた Ru 供給速度を元に算出した、試験時間中での Ru の見込み供給量。

※2 試験後に反応管、ガラスフィルタ、コンデンサ、ガス吸収瓶で回収された Ru 量の総和

※3 10℃の飽和水蒸気がコンデンサを通過したと仮定した場合の、試験時間内に通過した蒸気中の水分量

※4 回収可能な硝酸水溶液量(硝酸水溶液供給量・コンデンサ通過蒸気量)に対する回収率

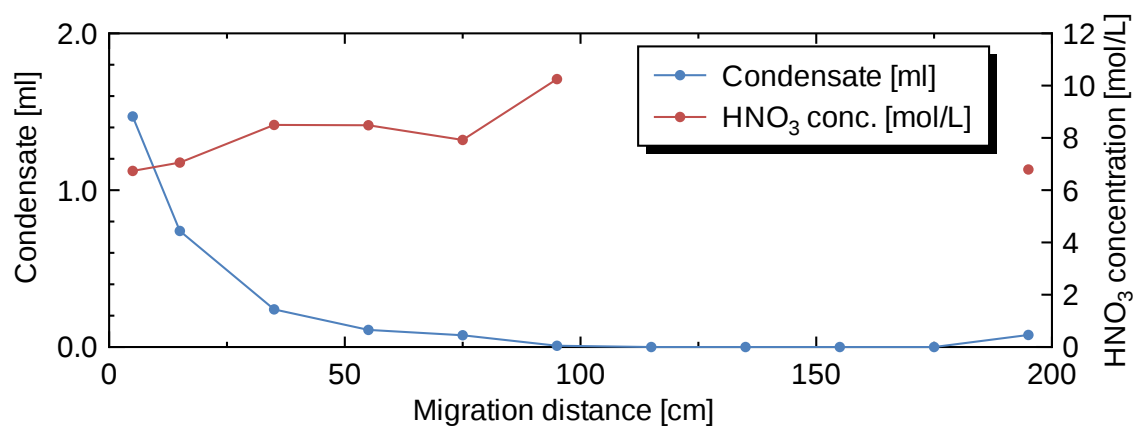


図 3.2-12 反応管内凝縮液量および酸濃度分布(CLPF-2)

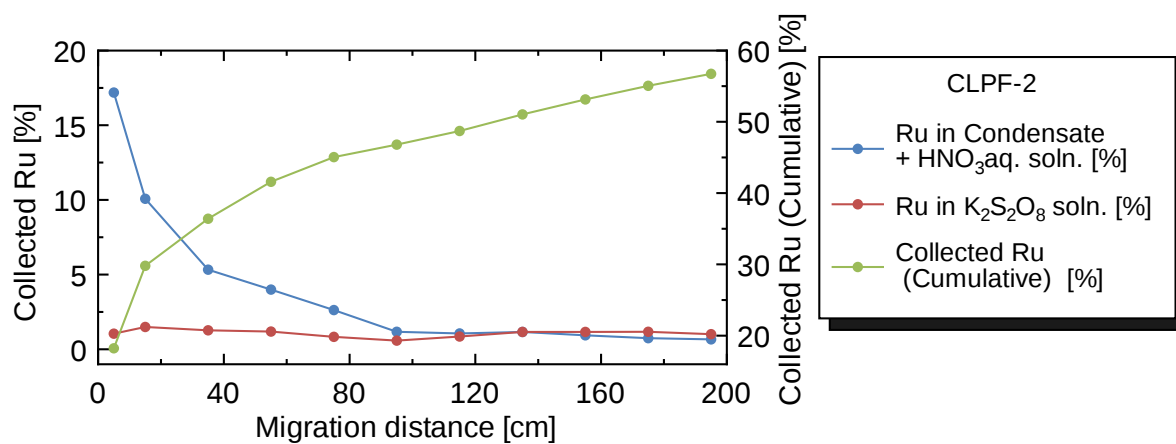


図 3.2-13 反応管内 Ru 分布(CLPF-2)

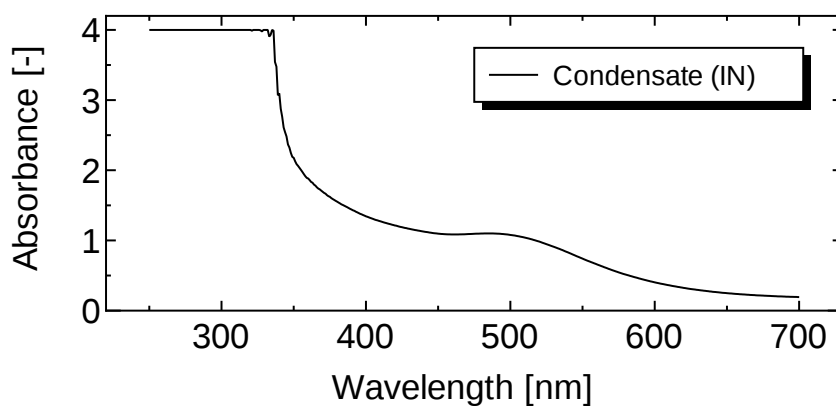


図 3.2-14 凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-2)

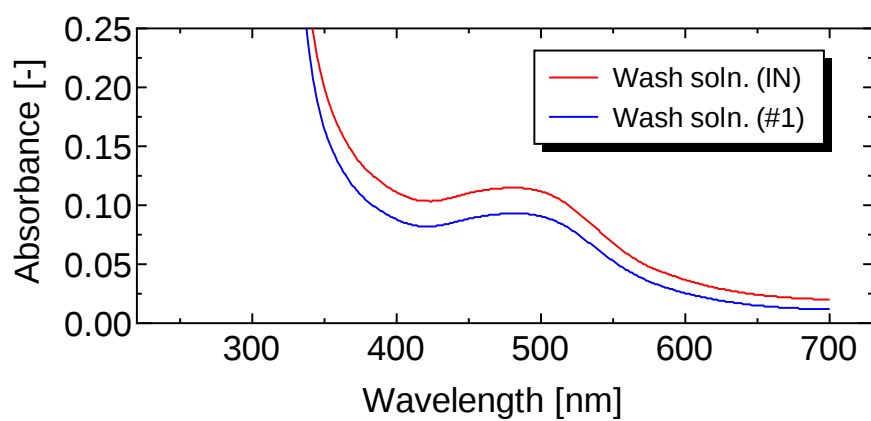


図 3.2-15 反応管洗浄液の UV 吸収スペクトル (CLPF-2)

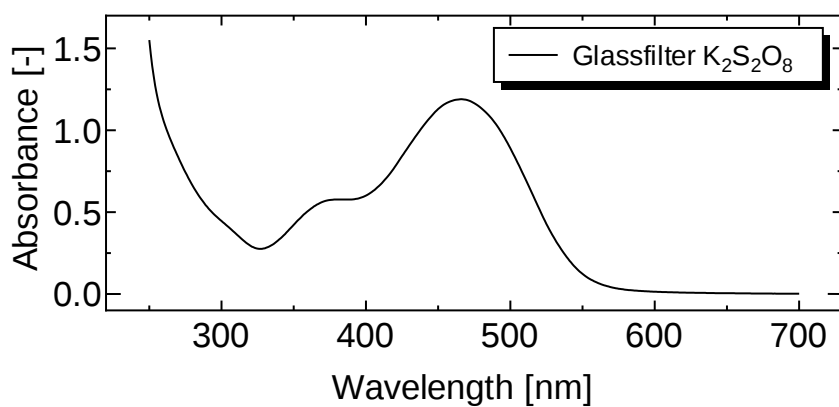


図 3.2-16 ガラスフィルタ Ru 溶出液処理液の UV 吸収スペクトル (CLPF-2)

3.2.3.3. CLPF-3 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/10000)

(1) Ru の挙動

CLPF-3 の試験結果を表 3.2-6 に示す。また、反応管内の凝縮液量と酸濃度を図 3.2-17、反応管内 Ru 分布を図 3.2-18 にそれぞれ示す。LPF は 8.76×10^{-3} であり、ほぼ Ru の全量が反応管内で捕集される結果となった。Ru は反応管の初期に集中して回収されていた(図 3.2-18)。反応管で捕集された Ru のうち、硝酸水溶液で回収されたものが約 85%であったのに対し、Ru 溶出液処理で回収された Ru 量は Ru 回収総量の約 15%に相当した。これは他の試験結果と比較しても高い値であり、入口配管および 1 本目の反応管の中で多くの RuO₂ が生成し、壁面に沈着したことを示唆している。CLPF-3 は本研究で実施した中で最も硝酸濃度が薄い系であることから、硝酸含有水蒸気の組成の違いが、蒸気凝縮系における RuO₄ の反応に何らかの影響を与えたものと考えられる。ガラスフィルタ中で回収された Ru 量は Ru 総量に対して 1%程度であった。ガラスフィルタで捕集された Ru の大部分は Ru 溶出液で回収されたことから、RuO₂ エアロゾルが気相中を移行し、それがガラスフィルタに捕集されたものと考えられる。コンデンサ内では 5.8 ml の凝縮液が回収されたが、その中に含まれる Ru 量はごく僅か(> 0.1%)であった。ガス吸収瓶中では Ru は検出されなかった。

(2) 硝酸含有水蒸気の挙動

反応管における凝縮液量は移行距離の増大に伴って減少した(図 3.2-17)。凝縮液の硝酸濃度は徐々に増加する傾向が観測された。

(3) 物質収支

Ru の見込み供給量に対する回収量の比率は 120%程度であった。これはリークを防ぐ観点から装置内圧を 0.1 kPa 程度負圧にした状態で試験を行ったため、見込み供給量を評価した際よりも RuO₄ の昇華速度が大きかったためであると考えられる。しかし、検体ガスのモル比は、Ru/HNO₃/H₂O = 1/113/11247 であり、目標としたモル比を持つ検体ガス用いた試験が実施できたものと考えられる。凝縮液の回収率は 84.3%と他の試験よりも低い結果となった。これは CLPF-3 試験では反応管に付着した凝縮液表面に薄膜のようなものが生じており、回収操作時の困難から回収漏れが生じたためである。ただし Ru については、その後の回収操作(硝酸水溶液洗浄、超純水洗浄、Ru 溶出液処理)で十分に回収されたものと考えられる。

(4) 凝縮液の UV-Vis 分析結果

凝縮液の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 3.2-19 に示す。スペクトルはニトロシルルテニウムのもものと一致したことから、今回設定した試験条件の中で最も供給硝酸濃度が低い CLPF-3 においても、凝縮液中の Ru の化学形はニトロシルルテニウムであることが分かる。

表 3.2-6 CLPF-3 試験結果一覧

評価項目		CLPF-3	
LPF		8.76×10 ⁻³	-
Ru 供給速度	入口吸収瓶	1.16×10 ⁻⁶	mol/min
	Ru 回収量からの計算値	1.42×10 ⁻⁶	mol/min
試験時間		60	min
Ru 見込み供給量 ^{※1}		6.94×10 ⁻⁵	mol
Ru 回収量 ^{※2}		8.54×10 ⁻⁵	mol
Ru 回収量/Ru 見込み供給量		123.1	%
HNO ₃ /Ru	目標値	100	-
	実測値	113	-
H ₂ O/Ru	目標値	10000	-
	実測値	11247	-
反応管 Ru	凝縮液＋硝酸水溶液洗浄	84.6	%
	Ru 溶出液処理	14.6	%
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	0.1	%
	Ru 溶出液処理	0.8	%
コンデンサ凝縮液 Ru		0.0	%
ガス吸収瓶 Ru		0.0	%
反応管内凝縮液		8.85	ml
コンデンサ内凝縮液		3.80	ml
コンデンサ内凝縮液酸濃度		0.158	mol/L
コンデンサ通過蒸気 ^{※3}		0.17	ml
凝縮液回収率 ^{※4}		84.3	%

※1 入口ガス吸収瓶中の Ru 濃度から得られた Ru 供給速度を元に算出した、試験時間中での Ru の見込み供給量。

※2 試験後に反応管、ガラスフィルタ、コンデンサ、ガス吸収瓶で回収された Ru 量の総和

※3 10 °C の飽和水蒸気がコンデンサを通過したと仮定した場合の、試験時間内に通過した蒸気中の水分量

※4 回収可能な硝酸水溶液量(硝酸水溶液供給量-コンデンサ通過蒸気量)に対する回収率

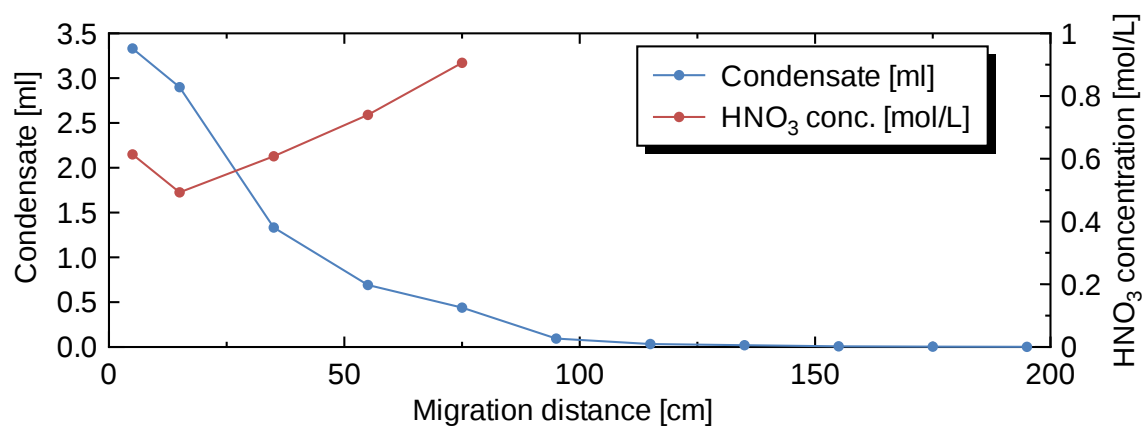


図 3.2-17 反応管内凝縮液量および酸濃度分布(CLPF-3)

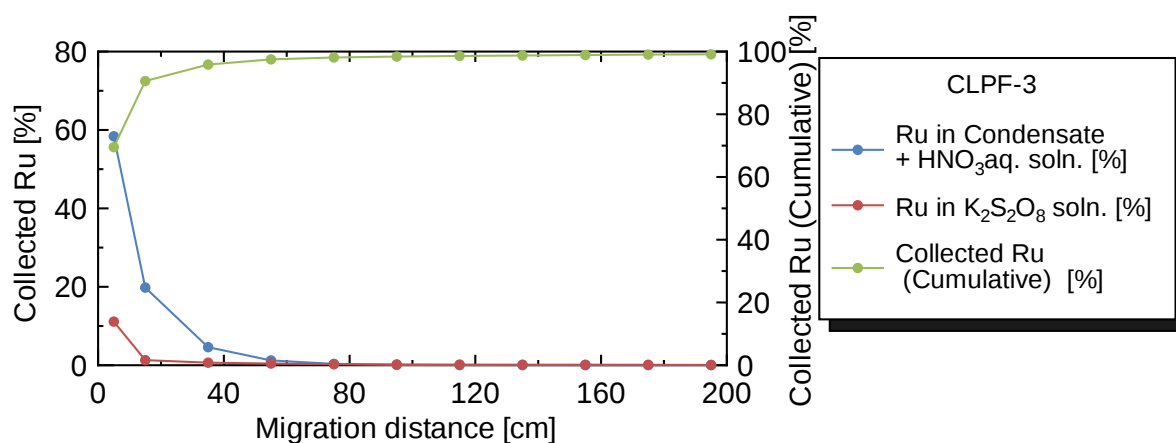


図 3.2-18 反応管内 Ru 分布(CLPF-3)

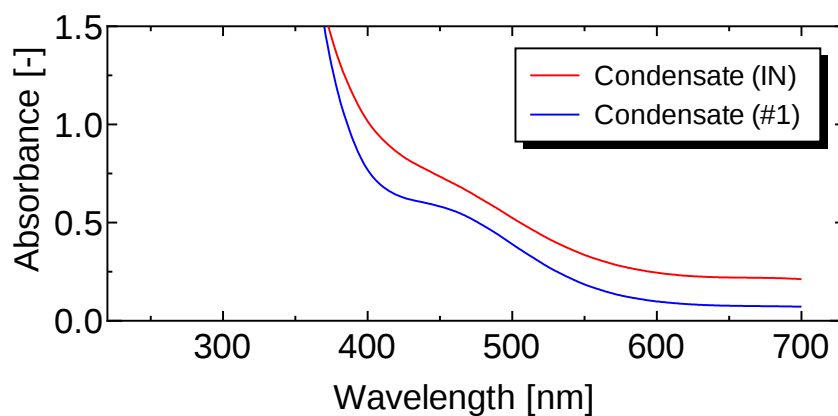


図 3.2-19 凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-3)

3.2.3.4. CLPF-4 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/450/2250)

(1) Ru の挙動

CLPF-4 の試験結果を表 3.2-7 に示す。また、反応管内の凝縮液量と酸濃度を図 3.2-20、反応管内 Ru 分布を図 3.2-21 にそれぞれ示す。試験結果において LPF は 0.15 を示し、一部の Ru が反応管を通過する結果となった。反応管中での凝縮液＋硝酸水溶液洗浄で Ru 総量の 77% が回収され、Ru 溶出液で回収された Ru 量は約 8.3% であった。Ru は反応管の初期に多くが捕集された (図 3.2-21)。反応管以降ではガラスフィルタ中で約 13% (9.4%+2.4%) 程度の Ru が捕集され、コンデンサ凝縮液で約 3.2%、ガス吸収瓶中で約 0.3% の Ru が捕集された。CLPF-1 とは同一組成 (8.22 mol/L) の硝酸水溶液を試験に使用しているが、LPF は大きく異なる結果となった。

(2) 硝酸含有水蒸気の挙動

凝縮液は反応管の初期に多くが捕集され、酸濃度は移行距離の増大に伴って徐々に低下する傾向を示した (図 3.2-20)。反応管内で得られた凝縮液が 6.1 ml であったのに対し、コンデンサ内で得られた凝縮液は 3.9 ml であった。

(3) 物質収支

60 °C の飽和水蒸気がコンデンサに投入され、10 °C の飽和水蒸気として排気されたと仮定すると、各温度における飽和水蒸気量から、4.34 g の凝縮液が得られる計算となる ($0.036 \text{ m}^3 \times (130 \text{ g/m}^3 - 9.39 \text{ g/m}^3) = 4.34 \text{ g}$)。実際に得られた凝縮液は 3.9 ml であり、コンデンサ内凝縮液の酸濃度が 1.4 であったことから、その密度はおおよそ 1.05 g/ml となる。すなわち 4.10 g の凝縮液が回収された計算となり、理論上の回収量に比肩する値となる。凝縮液の回収率は 98.5% と、定量的に回収出来ていることが分かる。Ru の見込み供給量に対する回収量の比率はほぼ 100% であったことから、試験中の Ru の供給は概ね安定していたものと考えられる。検体ガスのモル比は、Ru/HNO₃/H₂O = 1/457/2287 であり、目標値との差は 1% 程度であった。このことから、目標としたモル比を持つ検体ガス用いた試験が実施できたものと考えられる。

(4) 凝縮液の UV-Vis 分析結果

凝縮液の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 3.2-22 に示す。スペクトルはニトロシルルテニウムのもものと一致したことから、凝縮液中の Ru の化学形はニトロシルルテニウムであることが分かる。

表 3.2-7 CLPF-4 試験結果一覧

評価項目		CLPF-4	
LPF		0.151	-
Ru 供給速度	入口吸収瓶	1.55×10^{-6}	mol/min
	Ru 回収量からの計算値	1.57×10^{-6}	mol/min
試験時間		120	min
Ru 見込み供給量 ^{※1}		1.86×10^{-4}	mol
Ru 回収量 ^{※2}		1.89×10^{-4}	mol
Ru 回収量/Ru 見込み供給量		101.8	%
HNO ₃ /Ru	目標値	450	-
	実測値	457	-
H ₂ O/Ru	目標値	2250	-
	実測値	2287	-
反応管 Ru	凝縮液＋硝酸水溶液洗浄	76.6	%
	Ru 溶出液処理	8.3	%
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	9.4	%
	Ru 溶出液処理	2.4	%
コンデンサ凝縮液 Ru		3.3	%
ガス吸収瓶 Ru		0.0	%
反応管内凝縮液		6.10	ml
コンデンサ内凝縮液		3.90	ml
コンデンサ内凝縮液酸濃度		1.409	mol/L
コンデンサ通過蒸気 ^{※3}		0.34	ml
凝縮液回収率 ^{※4}		98.5	%

※1 入口ガス吸収瓶中の Ru 濃度から得られた Ru 供給速度を元に算出した、試験時間中での Ru の見込み供給量。

※2 試験後に反応管、ガラスフィルタ、コンデンサ、ガス吸収瓶で回収された Ru 量の総和

※3 10 °C の飽和水蒸気がコンデンサを通過したと仮定した場合の、試験時間内に通過した蒸気中の水分量

※4 回収可能な硝酸水溶液量(硝酸水溶液供給量-コンデンサ通過蒸気量)に対する回収率

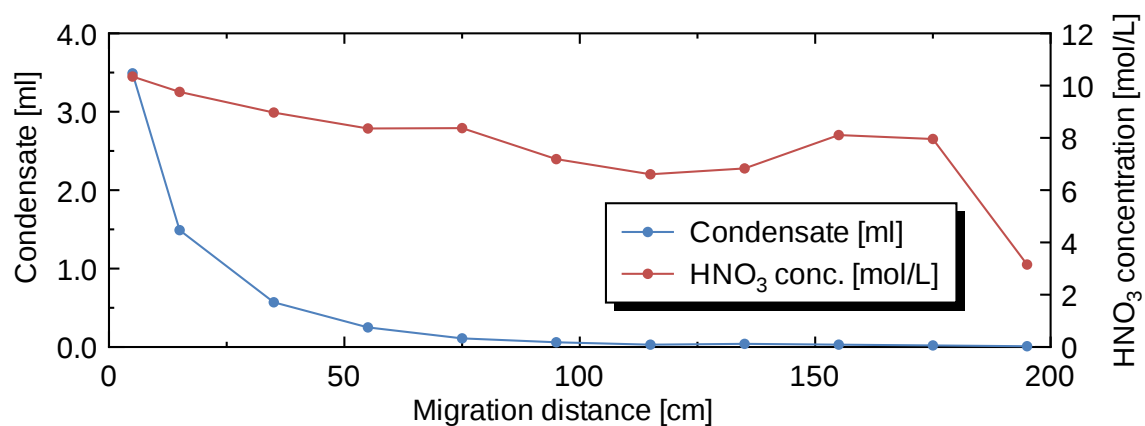


図 3.2-20 反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (CLPF-4)

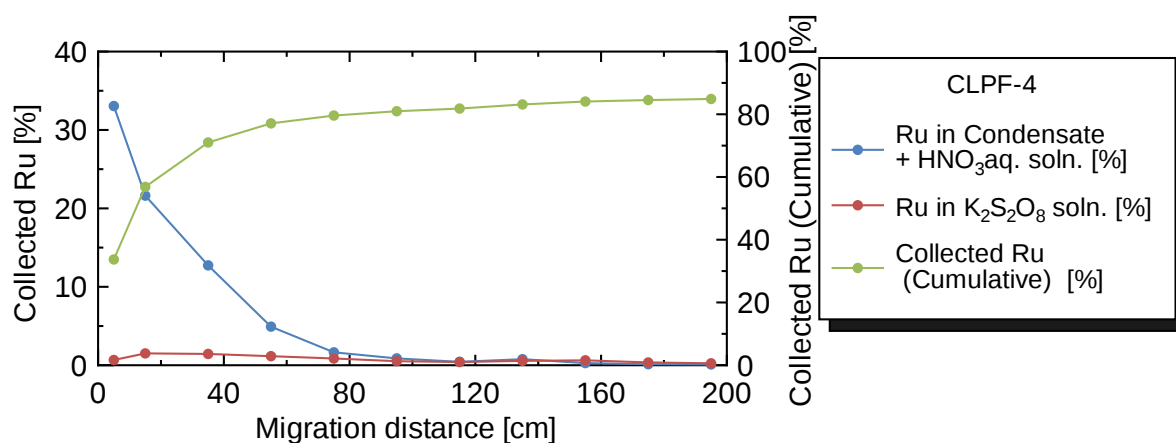


図 3.2-21 反応管内 Ru 分布 (CLPF-4)

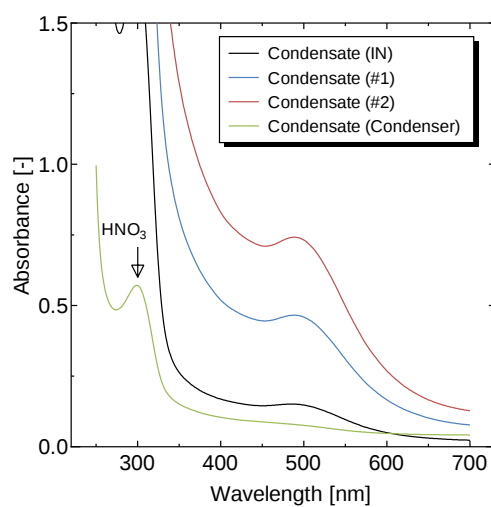


図 3.2-22 凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-4)

3.2.3.5. CLPF-5 ($\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/450/10,000$)

(1) Ru の挙動

CLPF-5 の試験結果を表 3.2-8 に示す。また、反応管内の凝縮液量と酸濃度を図 3.2-23、反応管内 Ru 分布を図 3.2-24 にそれぞれ示す。試験結果の LPF は 3.96×10^{-3} であり、ほぼ Ru の全量が反応管内に捕集される結果となった。反応管で捕集された Ru のうち凝縮液＋硝酸水溶液洗浄で回収された Ru 量は全体の 95.9%であり、殆どの Ru が凝縮液中に移行する結果となった。一方で、Ru 溶出液処理で回収された Ru 量は全体の 3.7%であった。ガラスフィルタ中でも 0.4%の Ru が捕集されたが、そのうち 0.3%は Ru 溶出液で回収された。これはガラスフィルタ中では RuO_2 のエアロゾルが捕集されたことを示唆しており、本試験において反応管内を移行した Ru の多くはエアロゾル状 RuO_2 であったものと考えられる。反応管内を通過した Ru はガラスフィルタ中で全量が回収されており、コンデンサ内凝縮液およびガス吸収瓶中で回収された Ru は検出限界以下であった。

(2) 硝酸含有水蒸気の挙動

凝縮液の回収量は移行距離の増大に伴って減少する傾向を示した（図 3.2-23）。一方で、CLPF-5 は比較的蒸気供給速度が高かった（ $310 \mu\text{l}/\text{min}$ ）ため、分布はなだらかだった。凝縮液の酸濃度は移行距離に応じて徐々に増加する傾向を示し、反応管内での凝縮液酸濃度は供給したものよりも高かった一方で、コンデンサ内凝縮液の酸濃度は 0.86 mol/L であった。

(3) 物質収支

Ru の見込み供給量に対する回収量の比率は 121%であった。これはリークを防ぐ観点から装置内圧を 0.1 kPa 程度負圧にした状態で試験を行ったため、見込み供給量を評価した際よりも RuO_4 の昇華速度が大きかったためであると考えられる。しかし、検体ガスのモル比は、 $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/323/7171$ であり、目標としたモル比を持つ検体ガス用いた試験が実施できたものと考えられる。凝縮液の回収率は 89.8%と、供給した硝酸を概ね回収できた。定量的な回収ができなかったのは、反応管に付着した凝縮液表面に薄膜のようなものが生じており、凝縮液回収操作時の困難から回収漏れが生じたためである。ただし Ru については、その後の回収操作（硝酸水溶液洗浄、超純水洗浄、Ru 溶出液処理）で十分に回収されたものと考えられる。

(4) 凝縮液の UV-Vis 分析結果

凝縮液の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 3.2-25 に示す。スペクトルはニトロシルルテニウムのもものと一致したことから、凝縮液中の Ru の化学形はニトロシルルテニウムであることが分かる。

表 3.2-8 CLPF-5 試験結果一覧

評価項目		CLPF-5	
LPF		3.96×10^{-3}	-
Ru 供給速度	入口吸収瓶	1.85×10^{-6}	mol/min
	Ru 回収量からの計算値	2.24×10^{-6}	mol/min
試験時間		120	min
Ru 見込み供給量 ^{※1}		2.22×10^{-4}	mol
Ru 回収量 ^{※2}		2.68×10^{-4}	mol
Ru 回収量/Ru 見込み供給量		121.0	%
HNO ₃ /Ru	目標値	450	-
	実測値	323	-
H ₂ O/Ru	目標値	10000	-
	実測値	7171	-
反応管 Ru	凝縮液＋硝酸水溶液洗浄	95.9	%
	Ru 溶出液処理	3.7	%
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	0.1	%
	Ru 溶出液処理	0.3	%
コンデンサ凝縮液 Ru		0.0	%
ガス吸収瓶 Ru		0.0	%
反応管内凝縮液		26.38	ml
コンデンサ内凝縮液		6.70	ml
コンデンサ内凝縮液酸濃度		0.862	mol/L
コンデンサ通過蒸気 ^{※3}		0.34	ml
凝縮液回収率 ^{※4}		89.8	%

※1 入口ガス吸収瓶中の Ru 濃度から得られた Ru 供給速度を元に算出した、試験時間中での Ru の見込み供給量。

※2 試験後に反応管、ガラスフィルタ、コンデンサ、ガス吸収瓶で回収された Ru 量の総和

※3 10 °C の飽和水蒸気がコンデンサを通過したと仮定した場合の、試験時間内に通過した蒸気中の水分量

※4 回収可能な硝酸水溶液量(硝酸水溶液供給量・コンデンサ通過蒸気量)に対する回収率

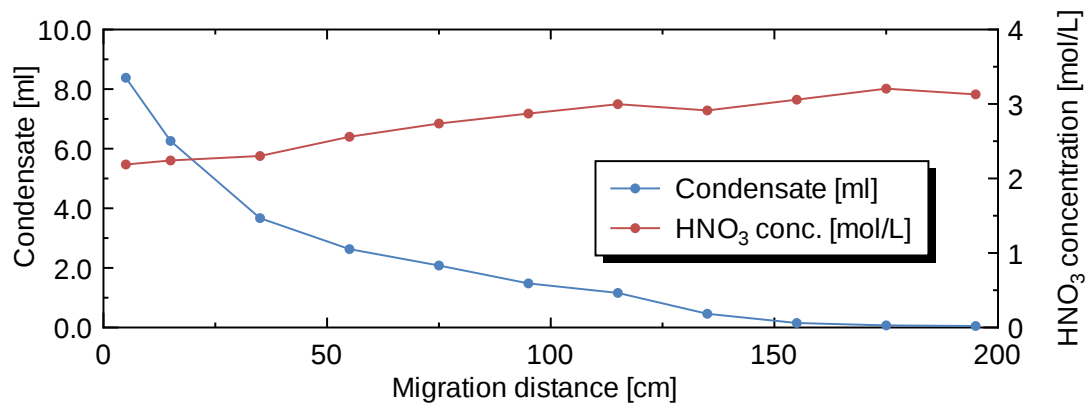


図 3.2-23 反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (CLPF-5)

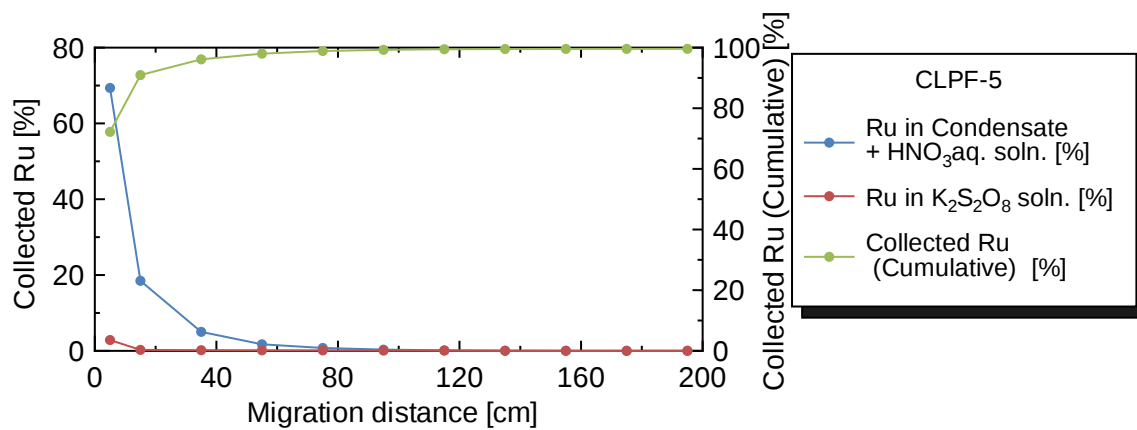


図 3.2-24 反応管内 Ru 分布 (CLPF-5)

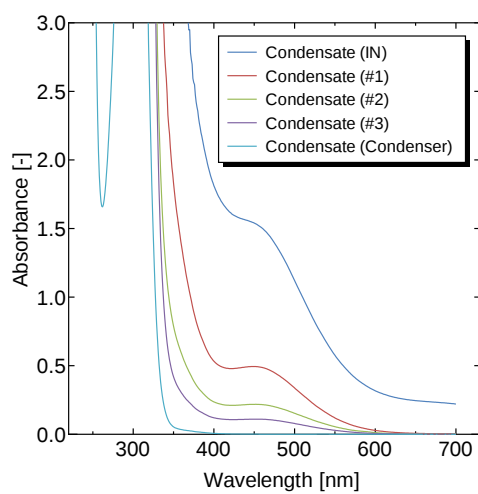


図 3.2-25 凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-5)

3.2.3.6. CLPF-6 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/2000/10,000)

(1) Ru の挙動

CLPF-6 の試験結果を表 3.2-9 に示す。また、反応管内の凝縮液量と酸濃度を図 3.2-26、反応管内 Ru 分布を図 3.2-27 にそれぞれ示す。LPF は 7.8×10^{-3} であり、ほぼ Ru の全量が反応管内で捕集される結果となった。反応管中での凝縮液＋硝酸水溶液洗浄で Ru 総量の 97.9% が回収され、Ru 溶出液で回収された Ru 量は約 1.3% であった。反応管以降ではガラスフィルタ中で約 0.6% の Ru が捕集され、コンデンサ凝縮液で 0.1% の Ru が捕集された。一方、ガス吸収瓶中では Ru は検出されなかった。CLPF-1、CLPF-4 とは同一組成(8.22 mol/L)の硝酸水溶液を試験に使用しているが、LPF は大きく異なる結果となった。

(2) 硝酸含有水蒸気の挙動

凝縮液の回収量および凝縮液中の硝酸濃度は移行距離の増大に伴って減少する傾向を示した。一方で、それら分布は CLPF-4 よりもなだらかであった (図 3.2-26)。これは蒸気供給速度が CLPF-4 よりも大であったため、反応管内に温度分布が生じた結果である可能性がある。

(3) 物質収支

Ru の見込み供給量に対する回収量の比率は約 115.8% であった。これはリークを防ぐ観点から装置内圧を 0.1 kPa 程度負圧にした状態で試験を行ったため、見込み供給量を評価した際よりも RuO₄ の昇華速度が大きかったためであると考えられる。しかし、検体ガスのモル比は、Ru/HNO₃/H₂O = 1/113/11247 であり、目標としたモル比を持つ検体ガス用いた試験が実施できたものと考えられる。凝縮液の回収率は 84.3% と他の試験よりも低い結果となった。これは CLPF-3 試験では反応管に付着した凝縮液表面に薄膜のようなものが生じており、回収操作時の困難から回収漏れが生じたためである。ただし Ru については、その後の回収操作 (硝酸水溶液洗浄、超純水洗浄、Ru 溶出液処理) で十分に回収されたものと考えられる。

(4) 凝縮液の UV-Vis 分析結果

凝縮液の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 3.2-28 に示す。スペクトルはニトロシルルテニウムのも的一致したことから、凝縮液中の Ru の化学形はニトロシルルテニウムであることが分かる。

表 3.2-9 CLPF-6 試験結果一覧

評価項目		CLPF-6	
LPF		7.8E-3	-
Ru 供給速度	入口吸収瓶	1.43×10 ⁻⁶	mol/min
	Ru 回収量からの計算値	1.65×10 ⁻⁶	mol/min
試験時間		30	min
Ru 見込み供給量 ^{※1}		4.28×10 ⁻⁵	mol
Ru 回収量 ^{※2}		4.96×10 ⁻⁵	mol
Ru 回収量/Ru 見込み供給量		115.77	%
HNO ₃ /Ru	目標値	2000	-
	実測値	1937	-
H ₂ O/Ru	目標値	10000	-
	実測値	9683	-
反応管 Ru	凝縮液＋硝酸水溶液洗浄	97.9	%
	Ru 溶出液処理	1.3	%
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	0.6	%
	Ru 溶出液処理	0.0	%
コンデンサ凝縮液 Ru		0.1	%
ガス吸収瓶 Ru		0.0	%
反応管内凝縮液		9.73	ml
コンデンサ内凝縮液		1.30	ml
		7.064	
コンデンサ通過蒸気 ^{※3}		0.08	ml
凝縮液回収率 ^{※4}		95.2	%

※1 入口ガス吸収瓶中の Ru 濃度から得られた Ru 供給速度を元に算出した、試験時間中での Ru の見込み供給量。

※2 試験後に反応管、ガラスフィルタ、コンデンサ、ガス吸収瓶で回収された Ru 量の総和

※3 10 °C の飽和水蒸気がコンデンサを通過したと仮定した場合の、試験時間内に通過した蒸気中の水分量

※4 回収可能な硝酸水溶液量(硝酸水溶液供給量・コンデンサ通過蒸気量)に対する回収率

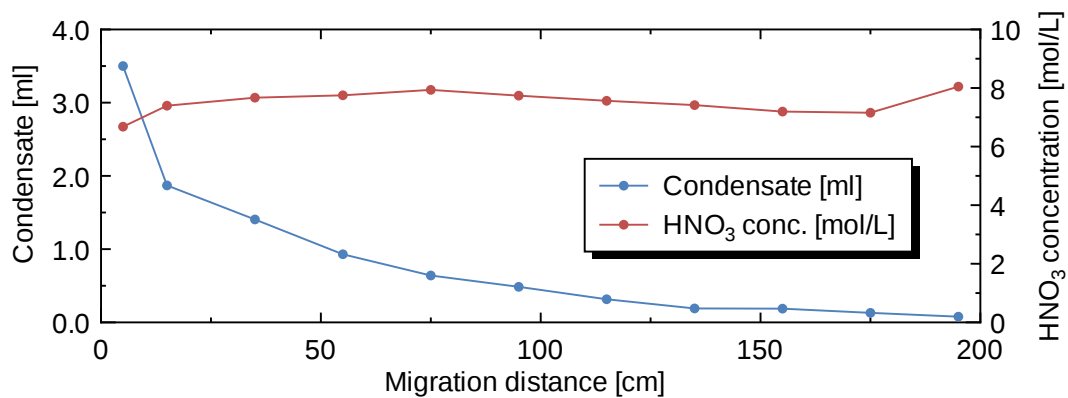


図 3.2-26 反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (CLPF-6)

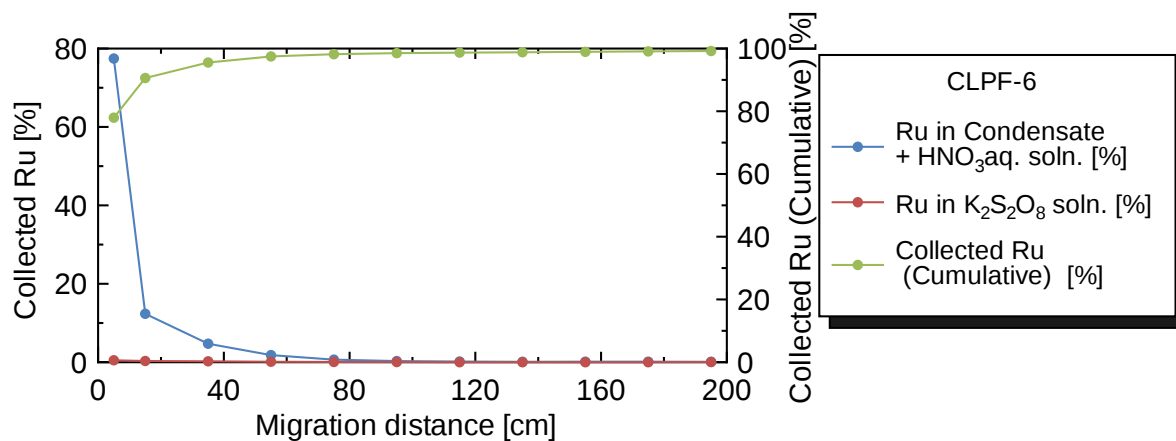


図 3.2-27 反応管内 Ru 分布 (CLPF-6)

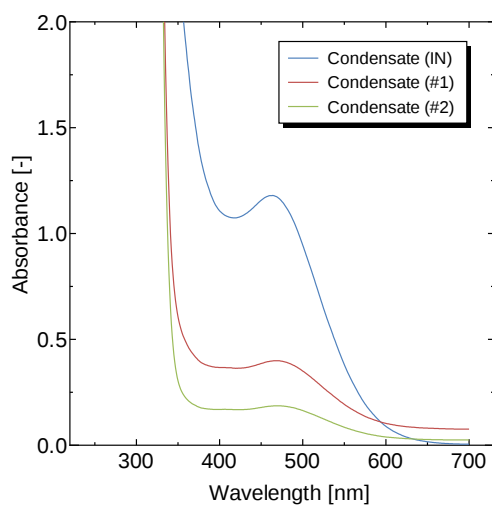


図 3.2-28 凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-6)

3.2.3.7. CLPF-7 (Ru/HNO₃/H₂O = 1.5/150/750) 同一組成・蒸気量変化試験

(1) Ru の挙動

CLPF-7 の試験結果を表 3.2-10 に示す。また、反応管内の凝縮液量と酸濃度を図 3.2-29、反応管内 Ru 分布を図 3.2-30 にそれぞれ示す。LPF は 0.725 であり、過半数の Ru が反応管を通過する結果となった。反応管中での凝縮液＋硝酸水溶液洗浄で Ru 総量の 23.4%が回収され、Ru 溶出液で回収された Ru 量は約 4.1%であった。反応管以降ではガラスフィルタ中で約 1.0%の Ru が捕集され、コンデンサ凝縮液で 7.3%の Ru が捕集された。ガス吸収瓶では 64.1%の Ru が検出された。検体ガスの Ru/HNO₃/H₂O モル比は CLPF-1 と同一であるが、LPF 等の Ru の移行挙動は大きく異なる結果となった。

(2) 硝酸含有水蒸気の挙動

凝縮液量と凝縮液中の硝酸濃度は移行距離の増大に伴い低下する傾向が見られた（図 3.2-29）。

(3) 物質収支

Ru の見込み供給量に対する回収量の比率は 99.7%程度であった。検体ガスのモル比は、Ru/HNO₃/H₂O = 1/65/325 であり、概ね目標としたモル比を持つ検体ガス用いた試験が実施できたものと考えられる。凝縮液の回収率は 92.7%と概ね全量の凝縮液が回収された。

(4) 凝縮液の UV-Vis 分析結果

凝縮液の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 3.2-31 に示す。スペクトルはニトロシルルテニウムのもものと一致したことから、他の試験条件と同様に、CLPF-7 においても、凝縮液中の Ru の化学形はニトロシルルテニウムであることが分かる。

表 3.2-10 CLPF-7 試験結果一覧

評価項目		CLPF-7	
LPF		0.725	-
Ru 供給速度	入口吸収瓶	6.975×10^{-6}	mol/min
	Ru 回収量からの計算値	6.955×10^{-6}	mol/min
試験時間		180	min
Ru 見込み供給量 ^{※1}		1.26×10^{-3}	mol
Ru 回収量 ^{※2}		1.25×10^{-3}	mol
Ru 回収量/Ru 見込み供給量		99.71	%
HNO ₃ /Ru	目標値	100	-
	実測値	65	-
H ₂ O/Ru	目標値	500	-
	実測値	325	-
反応管 Ru	凝縮液＋硝酸水溶液洗浄	23.42	%
	Ru 溶出液処理	4.078	%
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	0.632	%
	Ru 溶出液処理	0.387	%
コンデンサ凝縮液 Ru		7.272	%
ガス吸収瓶 Ru		64.1	%
反応管内凝縮液		5.78	ml
コンデンサ内凝縮液		2.90	ml
コンデンサ内凝縮液酸濃度		4.50	mol/L
コンデンサ通過蒸気 ^{※3}		0.51	ml
凝縮液回収率 ^{※4}		92.7	%

※1 入口ガス吸収瓶中の Ru 濃度から得られた Ru 供給速度を元に算出した、試験時間中での Ru の見込み供給量。

※2 試験後に反応管、ガラスフィルタ、コンデンサ、ガス吸収瓶で回収された Ru 量の総和

※3 10 °C の飽和水蒸気がコンデンサを通過したと仮定した場合の、試験時間内に通過した蒸気中の水分量

※4 回収可能な硝酸水溶液量(硝酸水溶液供給量・コンデンサ通過蒸気量)に対する回収率

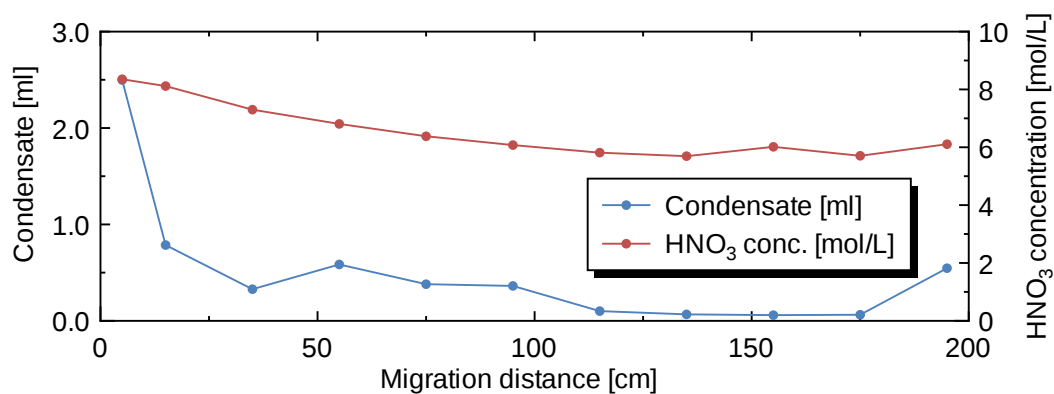


図 3.2-29 反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (CLPF-7)

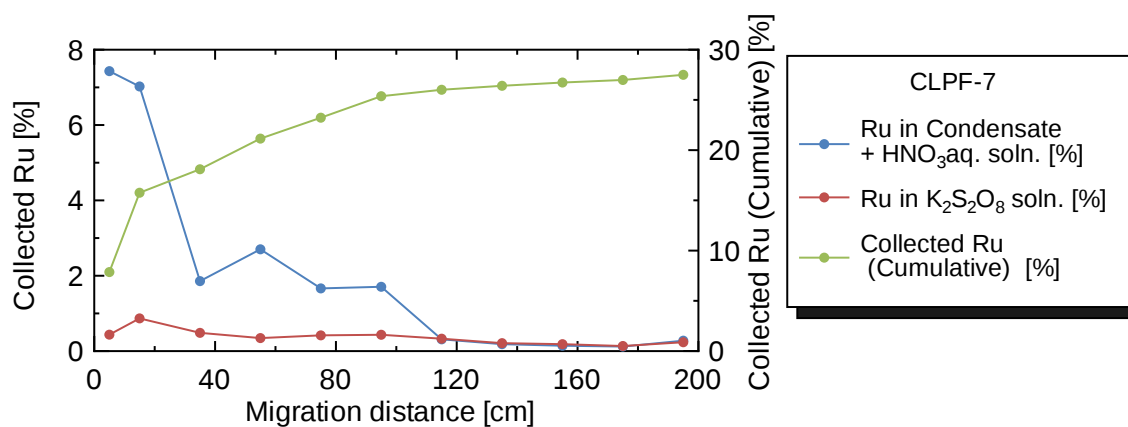


図 3.2-30 反応管内 Ru 分布 (CLPF-7)

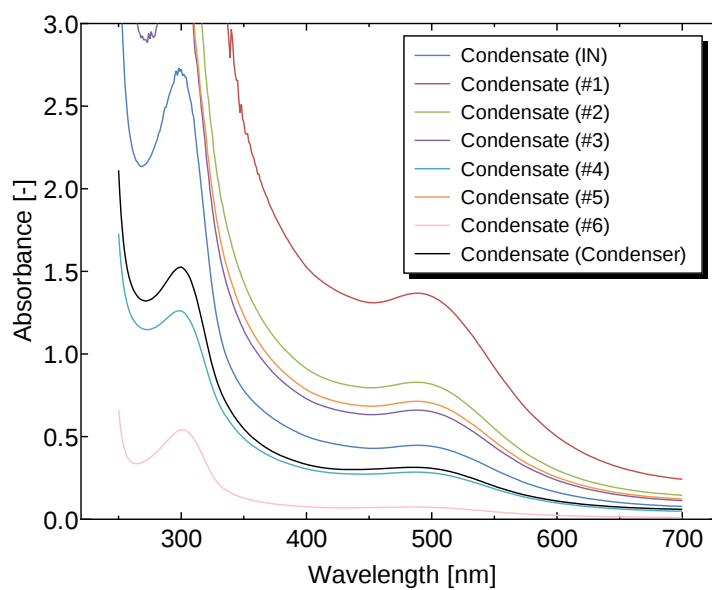


図 3.2-31 凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-7)

3.2.3.8. CLPF-8 (Ru/HNO₃/H₂O = 2/200/1,000) 同一組成・蒸気量変化試験

(1) Ru の挙動

CLPF-8 の試験結果を表 3.2-11 に示す。また、反応管内の凝縮液量と酸濃度を図 3.2-32、反応管内 Ru 分布を図 3.2-33 にそれぞれ示す。LPF は 0.372 であり、過半数の Ru が反応管に捕集される結果となった。反応管中での凝縮液＋硝酸水溶液洗浄で Ru 総量の約 56.6% が回収され、Ru 溶出液で回収された Ru 量は約 6.2% であった。反応管以降ではガラスフィルタ中で約 3.1% の Ru が捕集され、コンデンサ凝縮液で 6.4% の Ru が捕集された。ガス吸収瓶では 27.7% の Ru が検出された。検体ガスの Ru/HNO₃/H₂O モル比は CLPF-1、CLPF-7 と同一であるが、LPF 等の Ru の移行挙動は大きく異なる結果となった。

(2) 硝酸含有水蒸気の挙動

凝縮液量は移行距離の増大に伴い低下する傾向が見られた一方で、凝縮液中の硝酸濃度は概ね一定の値を示した（図 3.2-32）。

(3) 物質収支

Ru の見込み供給量に対する回収量の比率は 123% 程度であった。これはリークを防ぐ観点から装置内圧を 0.1 kPa 程度負圧にした状態で試験を行ったため、見込み供給量を評価した際よりも RuO₄ の昇華速度が大きかったためであると考えられる。検体ガスのモル比は、Ru/HNO₃/H₂O = 1/59/294 であり、概ね目標としたモル比を持つ検体ガス用いた試験が実施できたものと考えられる。凝縮液の回収率は 81.7% と他の試験よりも低い結果となった。これは CLPF-8 試験では反応管に付着した凝縮液中に沈殿物が生じており、回収操作時の困難から回収漏れが生じたためである。ただし Ru については、その後の回収操作（硝酸水溶液洗浄、超純水洗浄、Ru 溶出液処理）で十分に回収されたものと考えられる。

(4) 凝縮液の UV-Vis 分析結果

凝縮液および洗浄に用いた硝酸水溶液の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 3.2-34 に示す。また、ガラスフィルタの Ru 溶出液処理液の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 3.2-35 に、凝縮液中の沈殿物を Ru 溶出液で処理した溶液の UV 吸収スペクトルを図 3.2-36 に示す。凝縮液の UV 吸収スペクトルはニトロシルルテニウムのもので一致したことから、他の試験条件と同様に、CLPF-8 においても、凝縮液中の Ru の化学形はニトロシルルテニウムであることが分かる。ガラスフィルタの Ru 溶出液処理液の UV スペクトルについては、既往の過ルテニウム酸テトラプロピルアンモニウムの UV スペクトル^{3.2-6)}における極大吸収波長と同一の所にピークを有し、かつ他の Ru 溶出液の UV 吸収スペクトルと同一の箇所にも吸収を持つことから、Na₂RuO₄²⁻と NaRuO₄の混合物であると考えられる。硝酸水溶液に対して不溶性である点と、Ru 溶出液中で RuO₄が生じる化学的性質から、凝縮液中の沈殿物は RuO₂ であると考えられる。

表 3.2-11 CLPF-8 試験結果一覧

評価項目		CLPF-8	
LPF		0.372	-
Ru 供給速度	入口吸収瓶	4.423×10^{-6}	mol/min
	Ru 回収量からの計算値	5.450×10^{-6}	mol/min
試験時間		180	min
Ru 見込み供給量 ^{※1}		7.96×10^{-4}	mol
Ru 回収量 ^{※2}		9.81×10^{-4}	mol
Ru 回収量/Ru 見込み供給量		123.22	%
HNO ₃ /Ru	目標値	100	-
	実測値	59	-
H ₂ O/Ru	目標値	500	-
	実測値	294	-
反応管 Ru	凝縮液＋硝酸水溶液洗浄	56.614	%
	Ru 溶出液処理	6.234	%
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	1.779	%
	Ru 溶出液処理	1.321	%
コンデンサ凝縮液 Ru		6.377	%
ガス吸収瓶 Ru		27.674	%
反応管内凝縮液		2.61	ml
コンデンサ内凝縮液		2.60	ml
コンデンサ内凝縮液酸濃度		5.11	mol/L
コンデンサ通過蒸気 ^{※3}		0.51	ml
凝縮液回収率 ^{※4}		81.7	%

※1 入口ガス吸収瓶中の Ru 濃度から得られた Ru 供給速度を元に算出した、試験時間中での Ru の見込み供給量。

※2 試験後に反応管、ガラスフィルタ、コンデンサ、ガス吸収瓶で回収された Ru 量の総和

※3 10 °C の飽和水蒸気がコンデンサを通過したと仮定した場合の、試験時間内に通過した蒸気中の水分量

※4 回収可能な硝酸水溶液量(硝酸水溶液供給量-コンデンサ通過蒸気量)に対する回収率

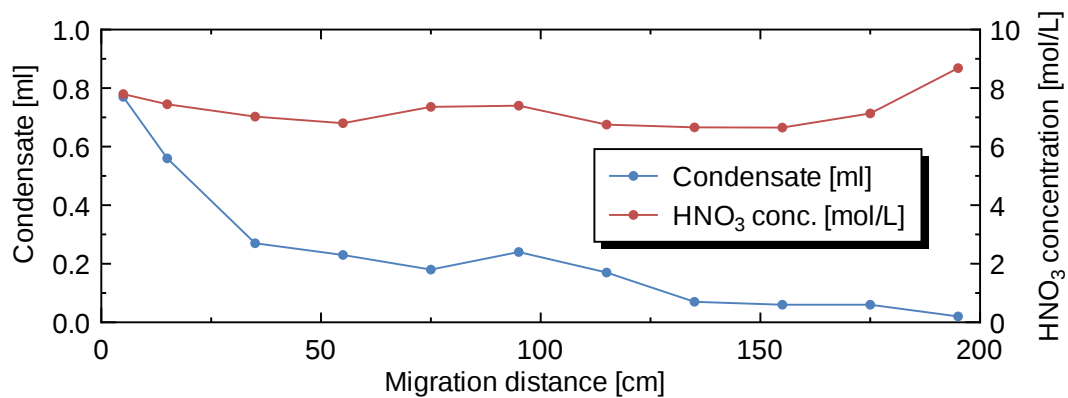


図 3.2-32 反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (CLPF-8)

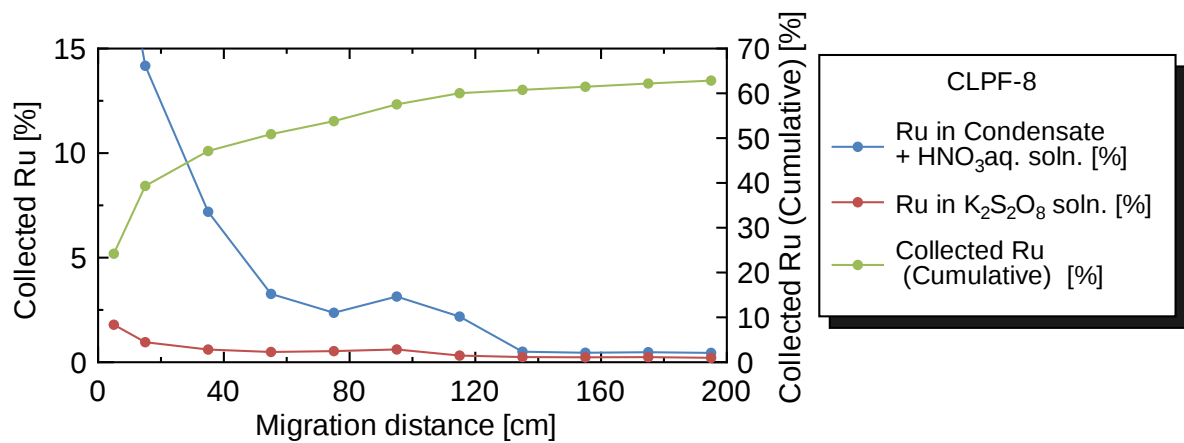


図 3.2-33 反応管内 Ru 分布 (CLPF-8)

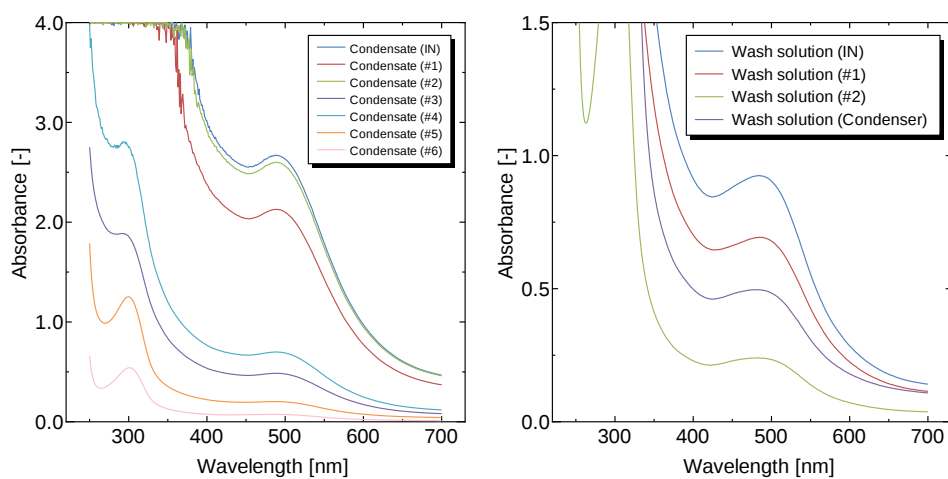


図 3.2-34 凝縮液及び硝酸洗浄液の UV 吸収スペクトル (CLPF-8)

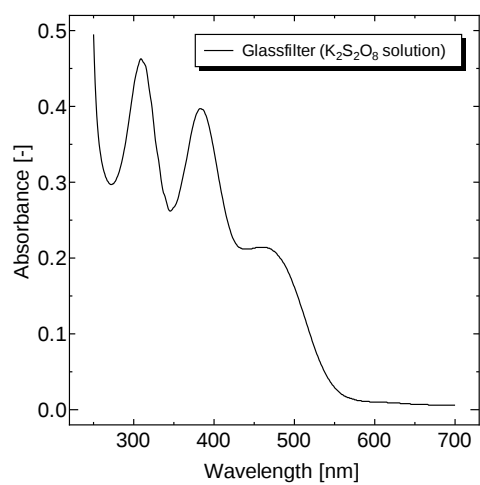


図 3.2-35 ガラスフィルタ Ru 溶出液処理液の UV 吸収スペクトル (CLPF-8)

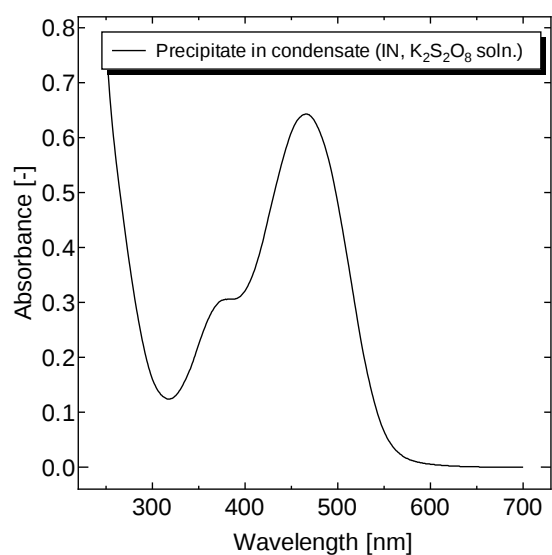


図 3.2-36 凝縮液中沈殿物の Ru 溶出液処理液の UV 吸収スペクトル (CLPF-8)

3.2.3.9. CLPF-9 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/40,000/2,000,000)

(1) Ru の挙動

CLPF-9 の試験結果を表 3.2-12 に示す。また、反応管内の凝縮液量と酸濃度を図 3.2-37、反応管内 Ru 分布を図 3.2-38 にそれぞれ示す。LPF は 5.4×10^{-3} であり、Ru のほぼ全量が反応管内に捕集された。反応管中での凝縮液＋硝酸水溶液洗浄で Ru 総量の約 97.6% が回収され、Ru 溶出液で回収された Ru 量は約 1.8% であった。反応管以降ではガラスフィルタ中で約 0.5% の Ru が捕集され、コンデンサ凝縮液、ガス吸収瓶で捕集された Ru はほぼゼロであった。CLPF-1、CLPF-4、CLPF-6 とは同一組成 (8.22 mol/L) の硝酸水溶液を試験に使用しているが、CLPF-1、CLPF-4 とは大きく異なり、CLPF-6 と近い Ru の移行挙動を示す結果となった。一方で、CLPF-2-CLPF-8 では、最も Ru 捕集率が高い反応管は入口配管であるが、CLPF-9 では反応管 2 で最も多くの Ru が回収されている。

(2) 硝酸含有水蒸気の挙動

凝縮液の回収量は概ね移行距離の増大に伴い減少する傾向を示したが、最も回収量が多かったのは反応管 1 であった。他の試験条件では検体ガス供給口に最も近い入口配管に多くの凝縮液が得られているが、CLPF-9 では異なる結果となった。これは CLPF-9 の試験条件において硝酸含有水蒸気の供給速度が他の試験条件と比較して高い (CLPF-6: 389 $\mu\text{L}/\text{min}$, CLPF-9: 7777 $\mu\text{L}/\text{min}$) ためであると考えられる。反応管の温度は 60 °C としているが、除熱能力を超えた量の蒸気が反応管内へ流入したために、入口配管の温度が上昇し、その結果凝縮液量が少なくなったものと考えられる。この蒸気凝縮の様相の変化が、(1) で述べた Ru の移行挙動に影響を与えたものと考えられる。コンデンサ内で得られた凝縮液量は 0.04 ml と微量であった。これは試験時間が 6 分と他の試験条件と比較して短かったことから、60 °C の飽和蒸気の供給量も他の試験条件と比較して少なくなった為であると考えられる。

(3) 物質収支

Ru の見込み供給量に対する回収量の比率は 114% 程度であった。これはリークを防ぐ観点から装置内圧を 0.1 kPa 程度負圧にした状態で試験を行ったため、見込み供給量を評価した際よりも RuO₄ の昇華速度が大きかったためであると考えられる。また、蒸気供給速度が高い試験条件であったことから、内圧の制御が難しく、このような結果になったものと考えられる。検体ガスのモル比は、Ru/HNO₃/H₂O = 1/34100/170500 であり、概ね目標としたモル比を持つ検体ガス用いた試験が実施できたものと考えられる。凝縮液の回収率は 91.5% であった。

(4) 凝縮液の UV-Vis 分析結果

図 3.2-39 に凝縮液の UV 吸収スペクトルを示す。Ru 濃度が低いことから信号強度は低いものの、スペクトルはニトロシルルテニウムのものと一致したことから、他の試験条件と同様に、

CLPF-9 においても、凝縮液中の Ru の化学形はニトロシルルテニウムであることが分かる。

表 3.2-12 CLPF-9 試験結果一覧

評価項目		CLPF-9	
LPF		5.4×10^{-3}	-
Ru 供給速度	入口吸収瓶	1.647×10^{-6}	mol/min
	Ru 回収量からの計算値	1.876×10^{-6}	mol/min
試験時間		6	min
Ru 見込み供給量 ^{※1}		9.88×10^{-6}	mol
Ru 回収量 ^{※2}		1.13×10^{-5}	mol
Ru 回収量/Ru 見込み供給量		113.87	%
HNO ₃ /Ru	目標値	40000	-
	実測値	34115	-
H ₂ O/Ru	目標値	200000	-
	実測値	170581	-
反応管 Ru	凝縮液＋硝酸水溶液洗浄	97.622	%
	Ru 溶出液処理	1.841	%
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	0.474	%
	Ru 溶出液処理	0.018	%
コンデンサ凝縮液 Ru		0.045	%
ガス吸収瓶 Ru		0.000	%
反応管内凝縮液		42.63	ml
コンデンサ内凝縮液		0.04	ml
コンデンサ内凝縮液酸濃度		-	mol/L
コンデンサ通過蒸気 ^{※3}		0.02	ml
凝縮液回収率 ^{※4}		91.5	%

※1 入口ガス吸収瓶中の Ru 濃度から得られた Ru 供給速度を元に算出した、試験時間中での Ru の見込み供給量。

※2 試験後に反応管、ガラスフィルタ、コンデンサ、ガス吸収瓶で回収された Ru 量の総和

※3 10 °C の飽和水蒸気がコンデンサを通過したと仮定した場合の、試験時間内に通過した蒸気中の水分量

※4 回収可能な硝酸水溶液量(硝酸水溶液供給量・コンデンサ通過蒸気量)に対する回収率

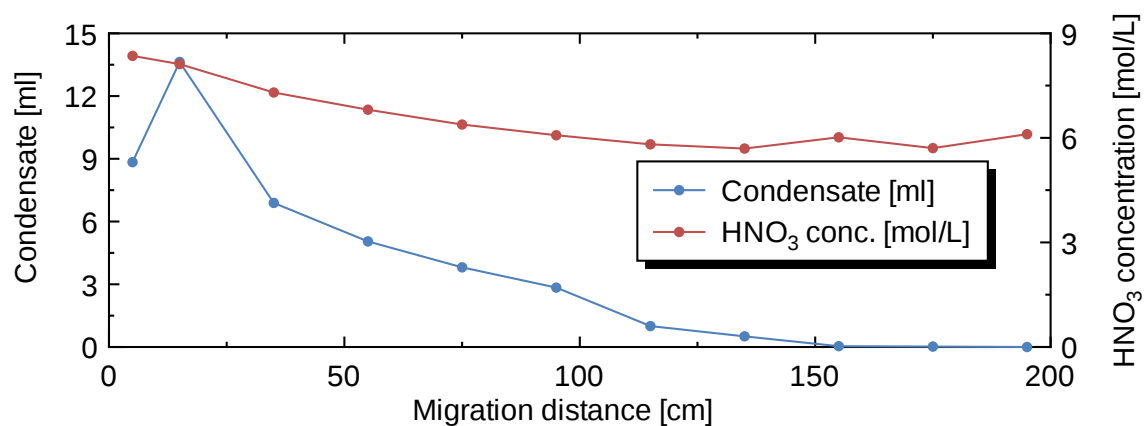


図 3.2-37 反応管内凝縮液量分布 (CLPF-9)

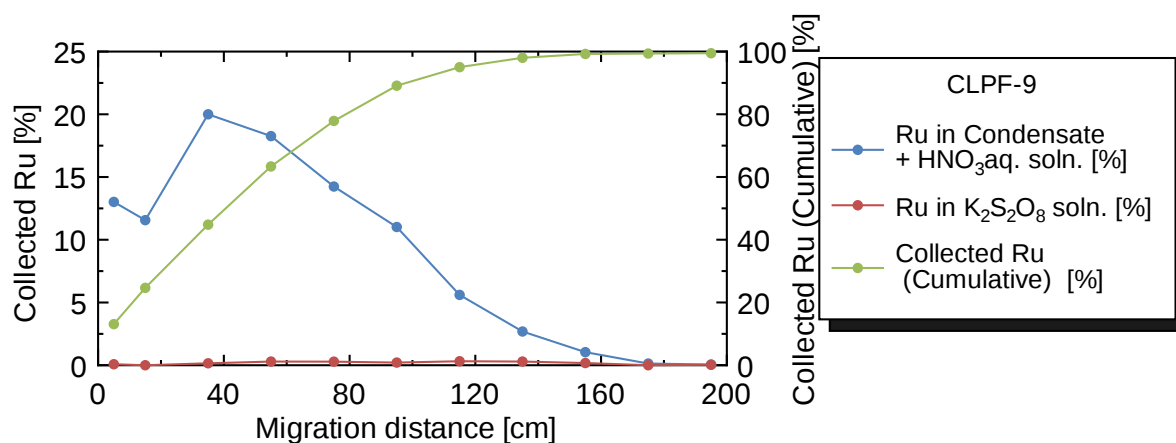


図 3.2-38 反応管内 Ru 分布 (CLPF-9)

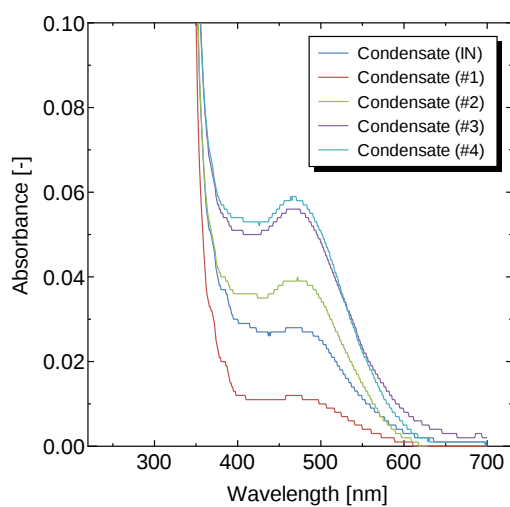


図 3.2-39 凝縮液の UV 吸収スペクトル (CLPF-8)

3.2.3.10. 硝酸含有水蒸気を用いた反応管内温度測定試験

反応管内の温度分布を評価するため、反応管内に熱電対を設置し、管内温度の経時変化を測定した。150 °C の水蒸気を用い、蒸気流量は 913 $\mu\text{L}/\text{min}$ とした。温度は徐々に上昇する傾向を示したが、入口配管では測定値が大きく変動する結果となった。他の熱電対の温度指示値についても、途中から温度が低下した。温度低下の順序は移行距離が短い順（入口配管→反応管#1-1→反応管#1-2→反応管#1-3）であった。これらの挙動から、凝縮液が熱電対に付着することで、熱電対の指示値が変化した可能性がある。しかしながら、蒸気の供給速度によっては反応管の温度が設定値である 60 °C よりも高くなっている可能性が示唆される結果となった。CLPF-9 の凝縮液の分布(図 3.2-37)において、入口配管よりも反応管 1 の方が凝縮液量が多かったのは、本試験で得られたような多量の蒸気による反応管内の温度上昇の結果、入口配管での凝縮液量が少なかったためであると考えられる。

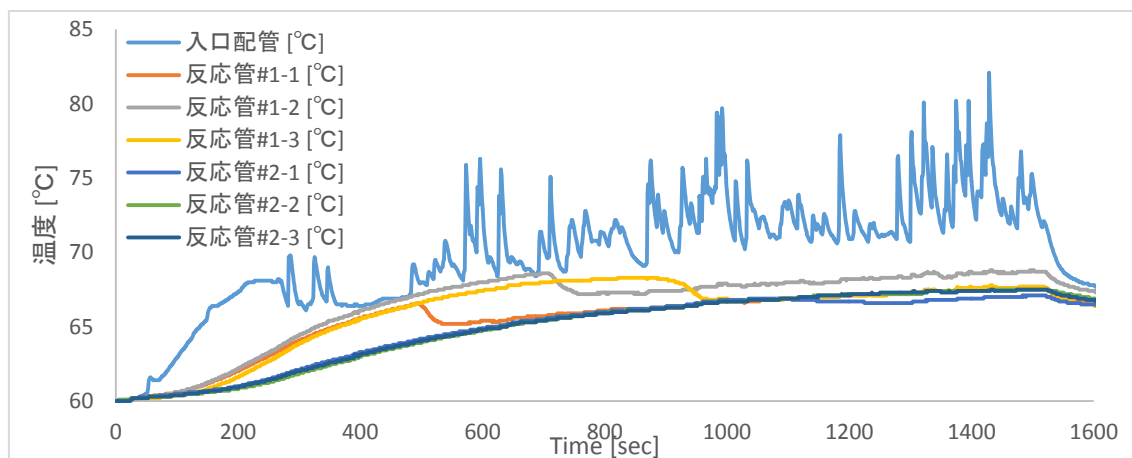


図 3.2-40 反応管内温度分布評価試験結果

3.2.3.11. 結果まとめ

CLPF-1 – CLPF-9 の試験結果を表 3.2-13 にまとめた。

表 3.2-13 CLPF 試験結果まとめ

評価項目		CLPF-1	CLPF-2	CLPF-3	CLPF-4	CLPF-5	CLPF-6	CLPF-7	CLPF-8	CLPF-9	単位
LPF		0.923	0.433	8.76×10^{-3}	0.151	3.96×10^{-3}	7.8×10^{-3}	0.725	0.372	5.4×10^{-3}	-
Ru 供給速度	入口吸収瓶	1.40×10^{-6}	2.04×10^{-6}	1.16×10^{-6}	1.55×10^{-6}	1.85×10^{-6}	1.43×10^{-6}	6.975×10^{-6}	4.423×10^{-6}	1.647×10^{-6}	mol/min
	回収 Ru 合計値	1.54×10^{-6}	2.21×10^{-6}	1.42×10^{-6}	1.57×10^{-6}	2.24×10^{-6}	1.65×10^{-6}	6.955×10^{-6}	5.450×10^{-6}	1.876×10^{-6}	mol/min
試験時間		180	180	60	120	120	30	180	180	6	min
Ru 供給量		2.52×10^{-4}	3.67×10^{-4}	6.94×10^{-5}	1.86×10^{-4}	2.22×10^{-4}	4.28×10^{-5}	1.26×10^{-3}	7.96×10^{-4}	9.88×10^{-6}	mol
Ru 回収量		2.77×10^{-4}	3.99×10^{-4}	8.54×10^{-5}	1.89×10^{-4}	2.68×10^{-4}	4.96×10^{-5}	1.25×10^{-3}	9.81×10^{-4}	1.13×10^{-5}	mol
回収率		110.0	108.6	123.1	101.8	121.0	115.8	99.7	123.2	113.9	%
HNO ₃ /Ru	目標値	100	100	100	450	450	2000	100	100	40000	-
	実測値	104	72	113	457	323	1937	65	59	34115	-
H ₂ O/Ru	目標値	500	2250	10000	2250	10000	10000	500	500	200000	-
	実測値	518	1626	11247	2287	7171	9683	325	294	170581	-
反応管 Ru	凝縮液 + 硝酸水溶液洗浄	5.7	45.0	84.6	76.6	95.9	97.9	23.42	56.614	97.622	%
	Ru 溶出液処理	2.0	11.8	14.6	8.3	3.7	1.3	4.078	6.234	1.841	%
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	0.8	1.3	0.1	9.4	0.1	0.6	0.632	1.779	0.474	%
	Ru 溶出液処理	0.1	9.3	0.8	2.4	0.3	0.0	0.387	1.321	0.018	%
コンデンサ凝縮液 Ru		7.4	4.0	0.0	3.3	0.0	0.1	7.272	6.377	0.045	%
ガス吸収瓶 Ru		84.0	28.7	0.0	0.0	0.0	0.0	64.1	27.674	0.000	%
反応管内凝縮液		0.12	2.72	8.85	6.10	26.38	9.73	5.78	2.61	42.63	ml
コンデンサ内凝縮液	回収量	2.75	6.30	3.80	3.90	6.70	1.30	2.90	2.60	0.04	ml
	硝酸濃度	8.012	0.34	0.158	1.409	0.862	7.064	4.50	5.11	-	mol/L
ガス吸収瓶通過蒸気 (10 °C 飽和水蒸気と仮定)		0.51	0.51	0.17	0.34	0.34	0.08	0.51	0.51	0.02	ml
凝縮液回収率		96.7	76.1	84.3	98.5	89.8	95.2	92.7	81.7	91.5	%

3.2.4. 考察

3.2.4.1. Ru に対する H₂O モル比が LPF に与える影響

Ru に対する HNO₃ 量が一定であり、H₂O 量のみが異なる試験系統である、CLPF-1、CLPF-2、CLPF-3 および CLPF-4、CLPF-5 で得られた LPF の値を比較した(図 3.2-41)LPF は H₂O のモル比の増大に伴って減少する傾向を示した。これは図 3.2-42 に示すように、H₂O モル比が増大することで系中の凝縮液量が増えるために、液相へ移行する Ru 量が増大し、LPF が小さくなるものと考察される。本比較項目は試験ごとの凝縮速度の差が大きい系統であるから、凝縮液の化学的性質の変化(硝酸濃度の変化など)が RuO₄ の液相への移行にどのような影響を与えたのかは不明である。

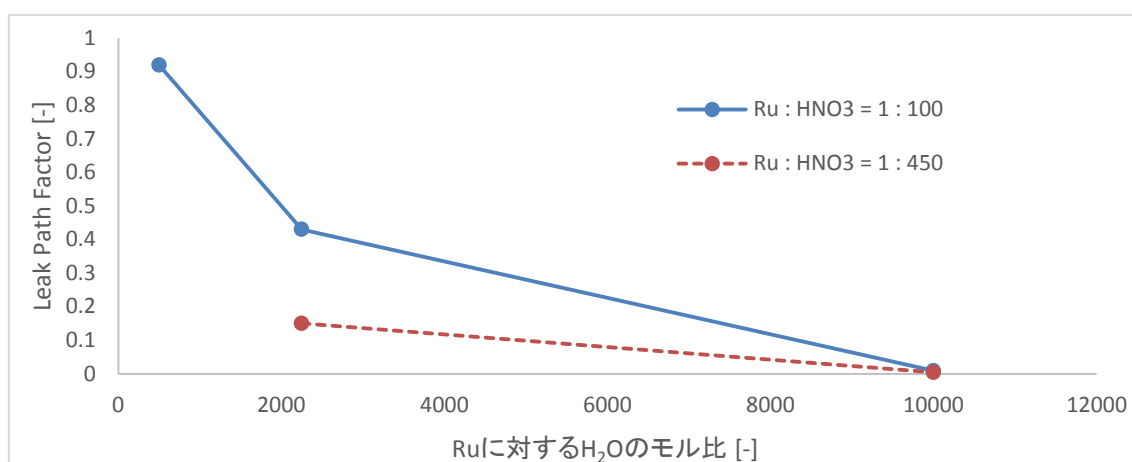


図 3.2-41 Ru に対する H₂O のモル比と LPF の関係

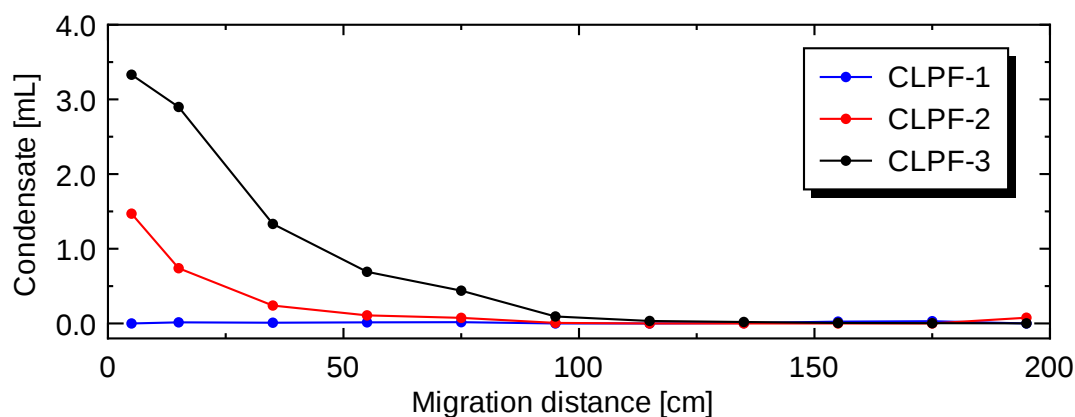


図 3.2-42 CLPF 1,2,3 の凝縮液分布の比較

3.2.4.2. Ru に対する HNO_3 モル比が LPF に与える影響

Ru に対する H_2O 比が同一の試験条件であり、 HNO_3 比のみが異なる試験系である CLPF-2 と CLPF-4 の結果を比較した(図 3.2-43、図 3.2-44)。CLPF-2 と CLPF-4 は蒸気供給速度が近い試験条件である。試験結果の LPF を比較すると、CLPF-4 の値の方が低いことから、硝酸濃度の増大が LPF の減少に寄与することを示唆する結果が得られた。これは凝縮液に対する RuO_4 の移行のドライビングフォースが、溶解ではなく、硝酸などが関与する化学吸収によるものであることを示唆している。硝酸と平衡関係にある NO_x や亜硝酸が化学吸収に影響していることも考えられる。 RuO_4 が凝縮液に対し化学吸収されていることは、凝縮液の UV 吸収スペクトルでニトロシルルテニウムが検出されていることから支持される。

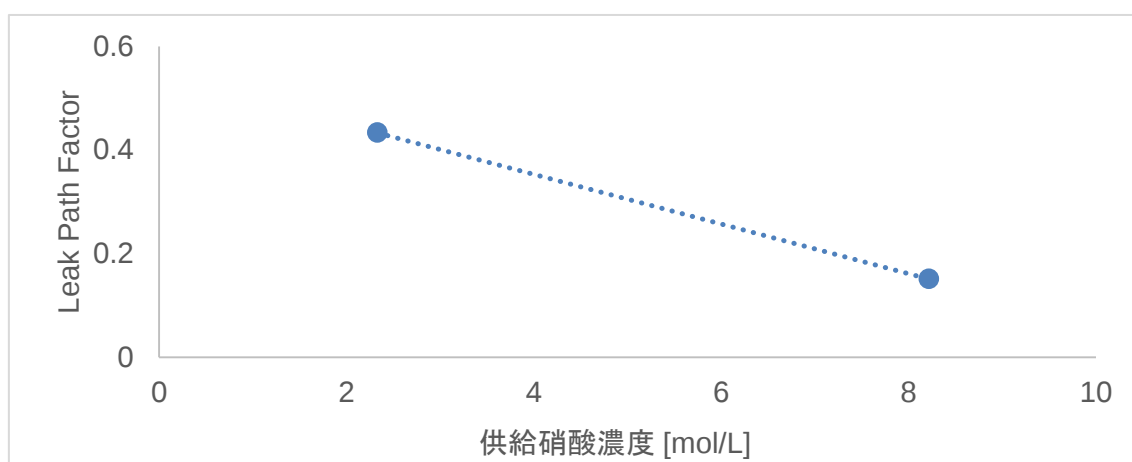


図 3.2-43 供給硝酸濃度と LPF の関係

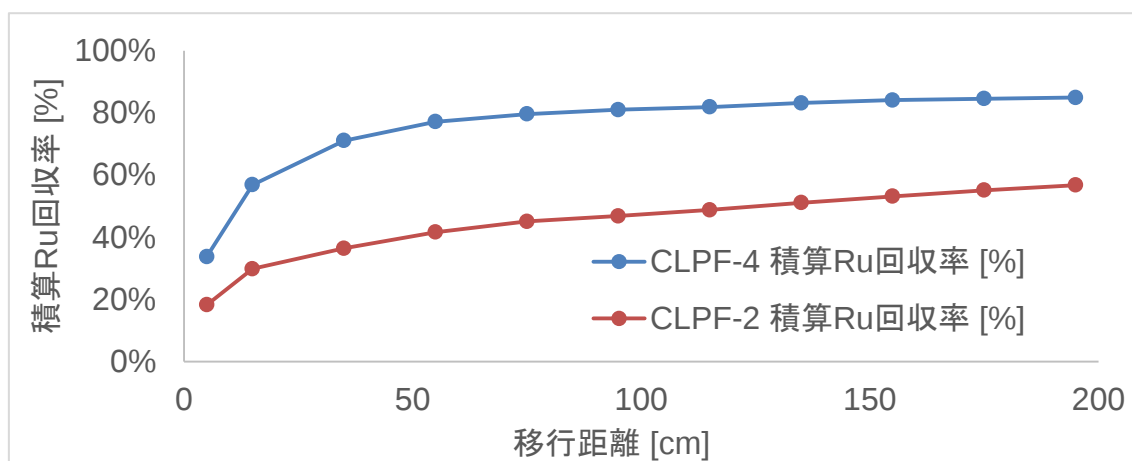


図 3.2-44 供給硝酸濃度と反応管内 Ru 分布の関係

3.2.4.3. 硝酸含有水蒸気の供給速度が LPF に与える影響

Ru 供給速度を一定とし、蒸気供給速度が異なる試験条件 (CLPF-1、CLPF-4、CLPF-6、CLPF-9) で得られた結果を比較した(図 3.2-45, 図 3.2-46, 図 3.2-47, 図 3.2-48)。各々の LPF を比較すると蒸気供給速度が大であるほど LPF は小さく、CLPF-6 試験条件以上の蒸気供給速度で LPF はほぼゼロであった(図 3.2-45)。また CLPF-1 試験では蒸気凝縮がほぼ発生しておらず、比較中もっとも大きい LPF を示した (LPF=0.92)。これらの試験結果から、蒸気凝縮は Ru の LPF に対し大きな影響を与えることが分かる。一方で、経路中で捕集された Ru はほぼ液相中に溶解したものであり、RuO₂ として経路壁面へ沈着したものは微量であった。このことから、気体状 Ru と共に移行する硝酸含有水蒸気が経路中で凝縮し、その凝縮液(ミストを含む)に対して Ru が移行することで、LPF が大きく低減されているものと推察される。また、蒸気供給速度の増大に伴い、反応管初段での Ru 回収率が低下する傾向が見られた。これは蒸気供給速度(g/min)が大きい場合には流速(L/min)も大のため、特に反応管初段での滞留時間(=気液の接触時間)が短くなることで、Ru の液相への移行割合が少なくなったものと考察される。特に CLPF-9 は試験条件が他のものと大きく異なる(硝酸水溶液供給速度 CLPF-6: 389 μ L/min vs CLPF-9: 7778 μ L/min、入口蒸気流速 CLPF-6: 0.9 L/min vs CLPF-9: 10.9 L/min)ことから、内部の移動現象にも大きな差異が生じているものと考えられる。

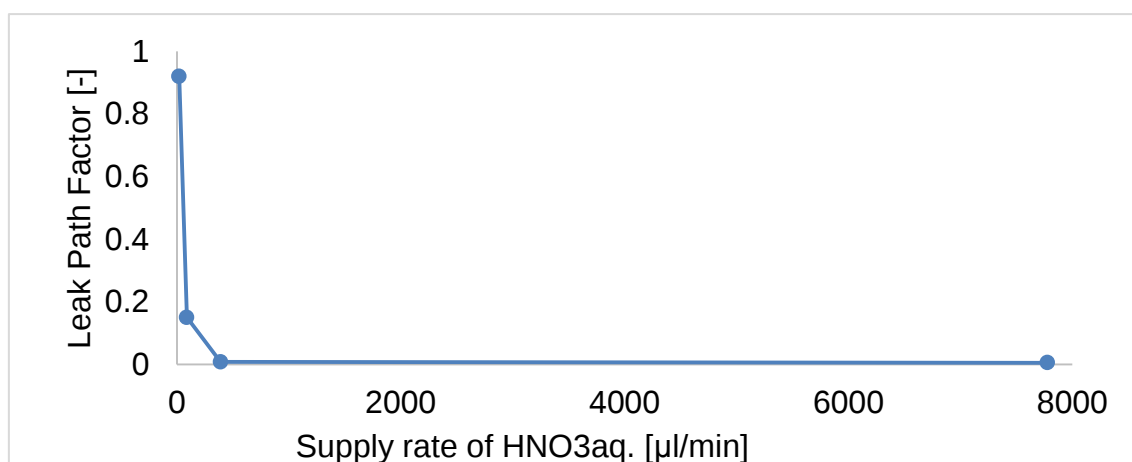


図 3.2-45 蒸気供給速度(同一硝酸濃度)と LPF の関係

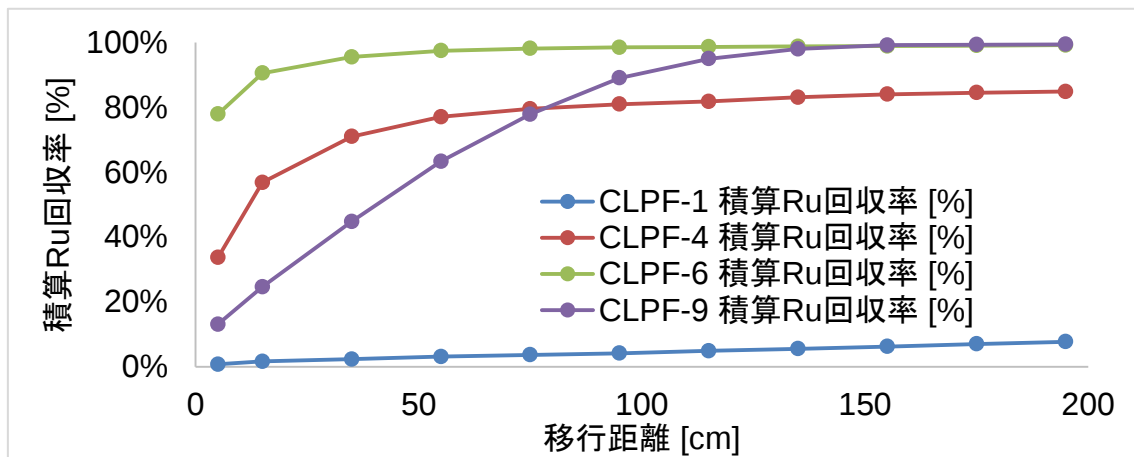


図 3.2-46 蒸気供給速度と反応管内 Ru 分布の関係

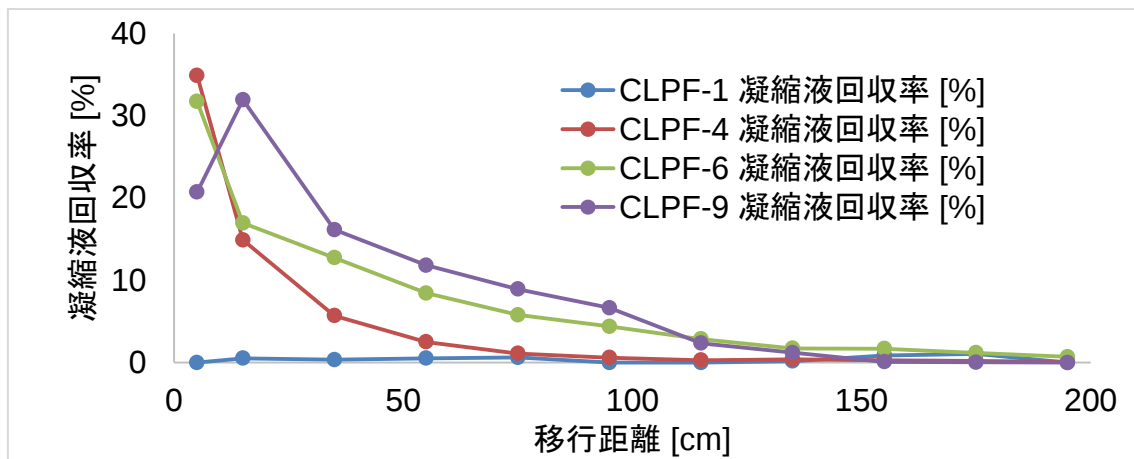


図 3.2-47 凝縮液回収率の比較(CLPF-1,4,6,9)

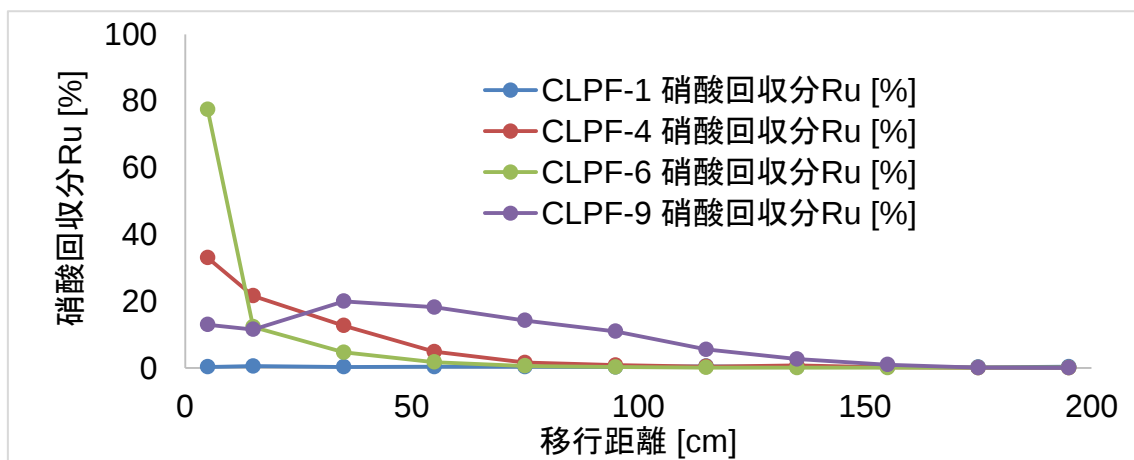


図 3.2-48 硝酸溶液中に回収された Ru の分布(CLPF-1,4,6,9)

蒸気組成 (Ru/HNO₃/H₂O モル比) が同一であり、蒸気供給速度が異なる関係の試験系統である CLPF-1、CLPF-7、CLPF-8 の試験結果を比較した (図 3.2-49, 図 3.2-50, 図 3.2-51)。LPF を比較すると、蒸気供給速度が大であるほど LPF が小である傾向が観測された。同一のモル比・同一の温度条件であっても、系中での凝縮速度が大きければ、小さい LPF を示すことが分かる。これらの結果からも、系中の凝縮速度が Ru の LPF に大きな影響を与えることが分かる。

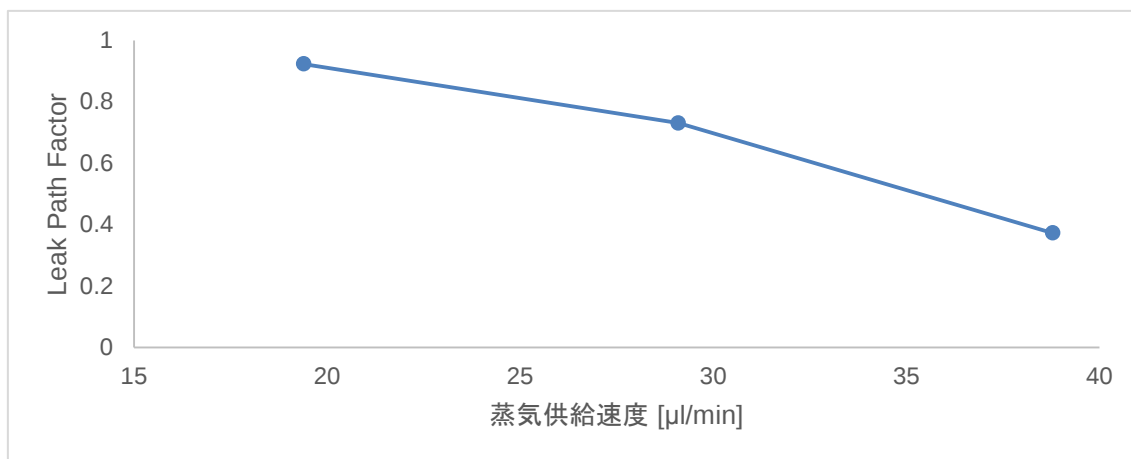


図 3.2-49 蒸気供給速度と LPF の関係 (同一 Ru/HNO₃/H₂O モル比)

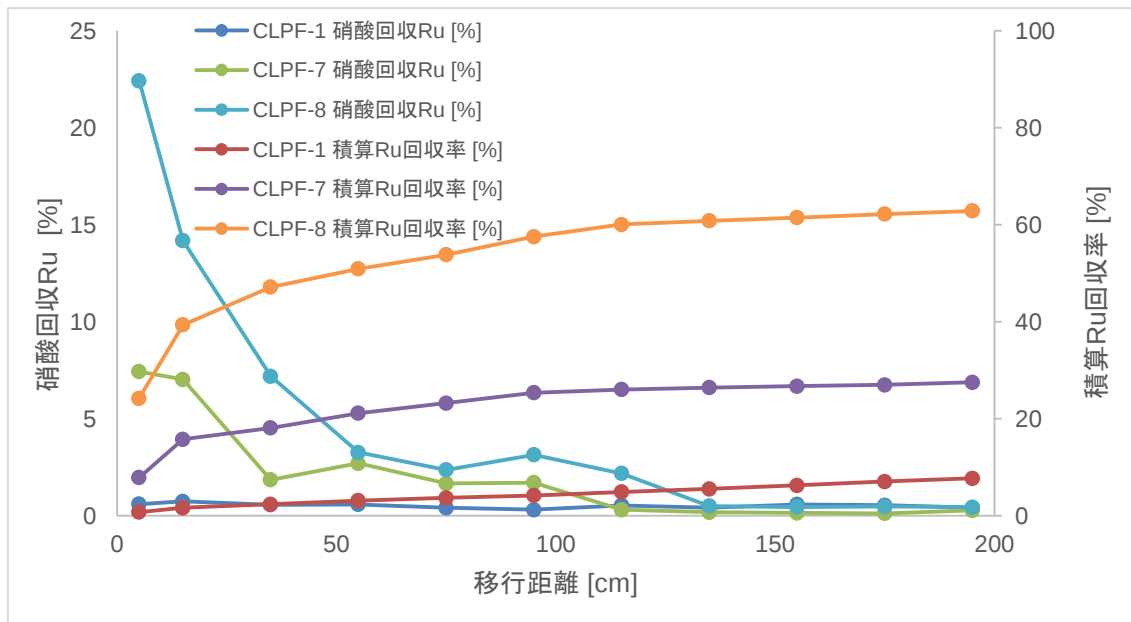


図 3.2-50 蒸気供給速度と反応管内 Ru 分布の関係 (同一 Ru/HNO₃/H₂O モル比)

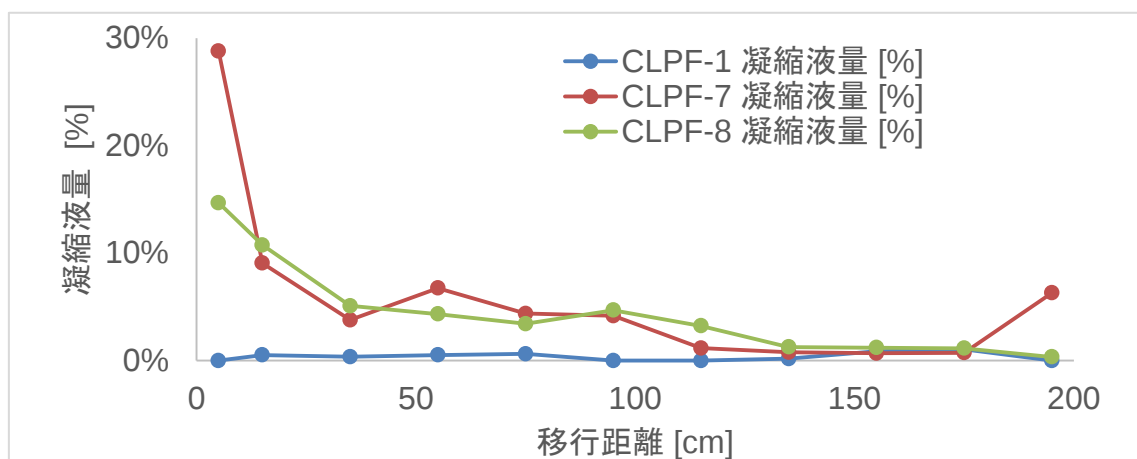


図 3.2-51 CLPF-1, 7, 8 の凝縮液分布

3.2.4.4. 気相中における RuO_2 エアロゾルの生成

各 CLPF 試験においてガラスフィルタを Ru 溶出液で処理した際に、Ru の供給量に対し 0.012%~9.26%の割合で Ru が回収された(表 3.2-14)。このことは、反応管内の気相中で RuO_2 のエアロゾルが生じ、移行したことを示している。ガラスフィルタ中で回収された RuO_2 の割合が最も高かったのは CLPF-2 であるが、試験条件と RuO_2 エアロゾル生成割合に直接の関連は観測されなかった。例えば系中の NO_x の濃度など、直接評価していないパラメータが影響を及ぼしている可能性がある。

表 3.2-14 各 CLPF 試験時のガラスフィルタ捕集 Ru エアロゾル量の Ru 供給量に対する割合

試験	RuO_2 エアロゾル生成割合 [%]
CLPF-1	0.1
CLPF-2	9.260
CLPF-3	0.788
CLPF-4	2.411
CLPF-5	0.260
CLPF-6	0.012
CLPF-7	0.387
CLPF-8	1.321
CLPF-9	0.018

3.2.4.5. 凝縮液に対する RuO₄ の化学吸収反応の推定

RuO₄ が硝酸含有水蒸気の凝縮液中に移行する場合、RuO₄ の化学形を保持したまま溶解する経路と、何らかの化学反応が伴う化学吸収による経路が考えられる。凝縮液の UV 吸収スペクトルを測定した所、ニトロシルルテニウムであるとの結果を得ている(図 3.2-10)ことから、液相に移行した RuO₄ は凝縮液(硝酸水溶液)中に含まれる亜硝酸と反応している事が推定される。反応としては



が想定され、硝酸との化学平衡で生じた亜硝酸が RuO₄ と反応することで、化学吸収が生じているものと考察される。

3.2.5. 本項の総括

本研究では、気体状 Ru 化合物及び硝酸含有水蒸気の混合ガスを一定速度で供給可能な試験装置である「Ru 気相部移行試験装置」を用い、温度管理された反応管へ気体状 Ru および硝酸含有水蒸気の混合ガスを供給することで、蒸気凝縮を生じさせ、それに伴う気体状 Ru 化合物の LPF の変化を評価した。試験結果から、気体状 Ru に共存する硝酸含有水蒸気の蒸気凝縮は、Ru の移行距離に大きな影響を与えることが示された。蒸気の凝縮速度が大であるほど Ru の LPF は低減される傾向が示された一方、蒸気供給速度が極めて大である場合には気液(気体状 Ru と凝縮液)の接触時間(移行経路内滞留時間)が短くなることで、経路内の Ru の捕集割合が減少する結果も得られた。また試験結果から硝酸含有水蒸気中の硝酸濃度が Ru の LPF に影響を与えることが示唆され、凝縮液中の Ru の化学形がニトロシルルテニウムであることから、RuO₄ の液相への移行は溶解では無く化学吸収が主なものであることが示された。これらの観測結果から、気体状 Ru は蒸気凝縮により生成した凝縮液(ミストを含む)に対し化学吸収されることで、液相へ移行しているものと考えられる。

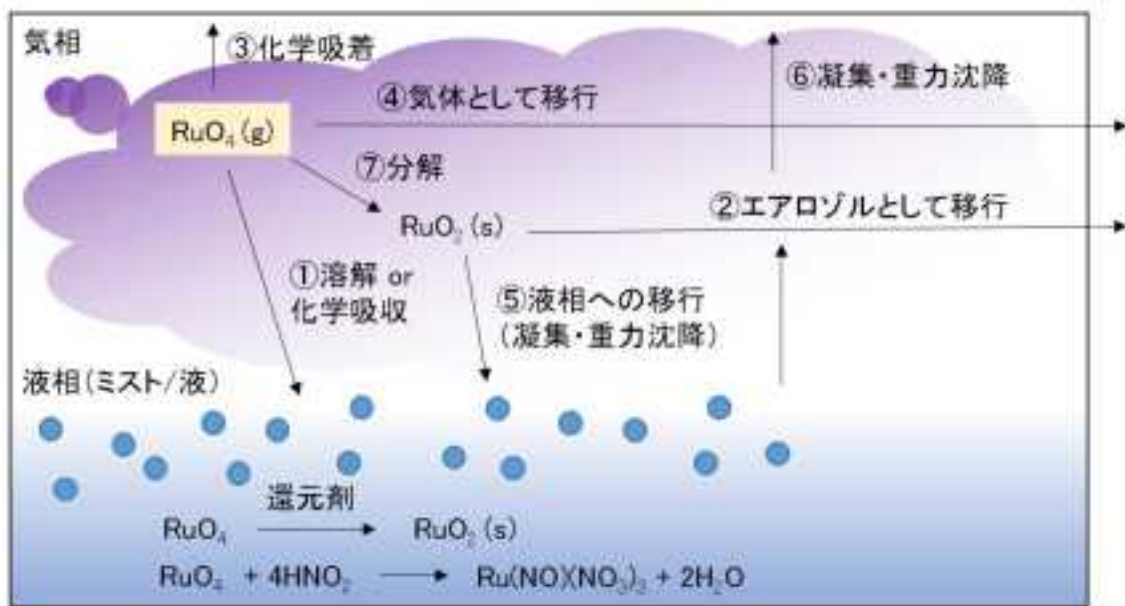


図 3.2-52 蒸気凝縮系における Ru の移行メカニズム(作業仮説)

3.2.6. 参考文献

- 3.2-1) 日本原子力研究開発機構, 「平成27年度原子力施設等防災対策等委託費(再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等) 事業事業報告書」 (2016).
- 3.2-2) 田代 信介 他, 「高レベル濃縮廃液の乾固過程におけるルテニウムの放出特性」, 日本原子力学会和文論文誌, **14**, 227–234 (2015).
- 3.2-3) C. Mun *et al.*, "Study of RuO₄ Decomposition in Dry and Moist Air", *Radiochim. Acta* **95**, 643 (2007).
- 3.2-4) T. Gangwer, "Photochemistry relevant to nuclear waste separations: a feasibility study", BNL-50715(TID-4500) (1977).
- 3.2-5) 再処理プロセス・化学ハンドブック検討委員会, 「再処理プロセス・化学ハンドブック 第3版」, JAEA-REVIEW-2015-002 (2016)
- 3.2-6) W. D. Chandler *et al.*, "Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Alcohols by Tetrapropylammonium Perruthenate", *Can. J. Chem.* **83**, 1212–1221 (2005).

3.3. Ru 気相部移行試験装置内の熱流動解析

3.3.1. はじめに

気体状 Ru の建屋内での移行挙動のモデル化に資するためには、試験で再現した現象から得られたデータを整理し、実施設で想定される現象に適応可能な情報を導出する必要がある。具体的には、移行挙動に影響すると考えられる試験装置内の硝酸及び水の混合蒸気（以下、混合蒸気という）の温度、流量、気液各相の硝酸モル分率等のパラメータに関する情報との関連で整理する必要がある。これらのパラメータに係る情報は実測が困難であるため、計算コードによる Ru 気相部移行試験装置内の熱流動解析により推定し、凝縮液中の Ru 量との相関関係の定量化のためのデータ整理に供した。ただし、気液各相の硝酸モル分率については、凝縮液の硝酸濃度の実測値が、各試験で供給した硝酸水溶液にほぼ等しいことから、計算コードによる解析は実施しなかった。

3.3.2. 試験条件の分析

試験中の各反応管内の気相部は凝縮せずに通過する混合蒸気が占めており、管壁からの冷却が届きにくい気相部温度は凝縮液温度より高いと考えられる。MELCOR^{3.3-1)}による解析では、気相部の蒸気温度は蒸気の凝縮で規定される飽和温度と等しくなる。したがって、解析により推定した気相部温度は、その下限値と考えられるが、Ru の液相への移行が生じる気液界面近傍では、両者の温度は等しいと考えられるので、データ整理の観点からは現状の解析モデルが適切と判断した。

(1) 掃気用空気の分圧に対する硝酸供給速度の相違による飽和温度の変化

3.2 で示した Ru 気相部移行試験では、試験ごとに異なる濃度の硝酸水溶液を 150 °C に加熱し気化させて異なる速度で試験装置に供給している。一方、掃気用の空気は、各ケース共通で 0.3 NL/min (@0 °C) で供給している。このため凝縮が起こる温度（飽和温度）は、硝酸、水及び空気の 3 成分の比率によって異なる。飽和温度は、装置内の圧力を 1 気圧と仮定し、それから空気分圧を差し引いた値を水蒸気分圧としてそれに対応する飽和温度を求め、これに図 3.3-1 に示す硝酸による沸点上昇を加算することで推定できる^{3.3-2)}。図 3.3-2 に各試験条件から推定した飽和温度を示す。掃気空気速度に対する硝酸供給速度の比が小さいほど飽和温度は低くなり、硝酸濃度が濃いほど、沸点が上昇し飽和温度は高くなる。

CLPF-1 試験では、反応管の周囲の温度 (60°C) より飽和温度が低いため蒸気凝縮は発生しないと考えられる。このため、同試験において実測した凝縮液量は、試験終了時に反応管内に停留した混合蒸気がその後凝縮したものを測定していると考えられる。CLPF-6 及び CLPF-9 試験は、飽和温度が 100 °C 以上のため、厳密には MELCOR では模擬不能であるため、100 °C での水の沸騰で近似することになる。

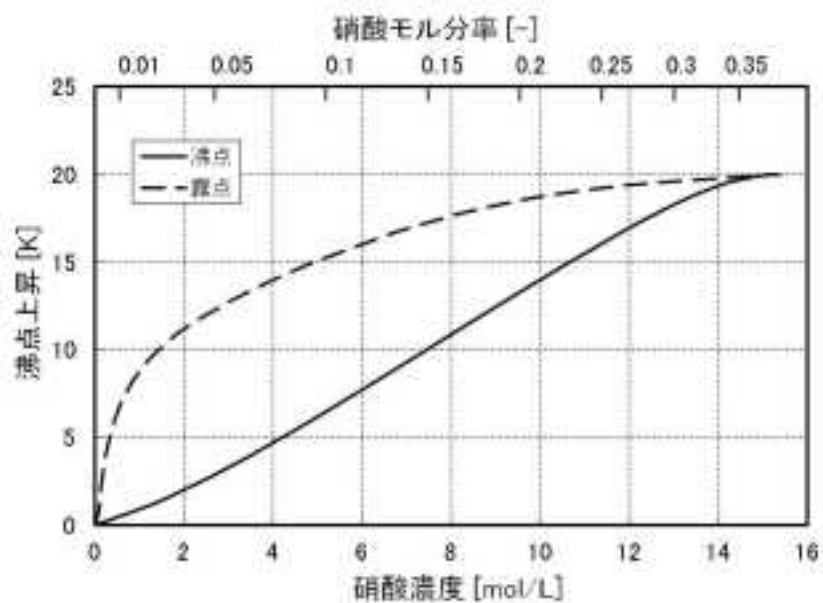


図 3.3-1 硝酸水溶液の硝酸濃度に依存した沸点の上昇（参考文献 3.3-2 から改変して転載）

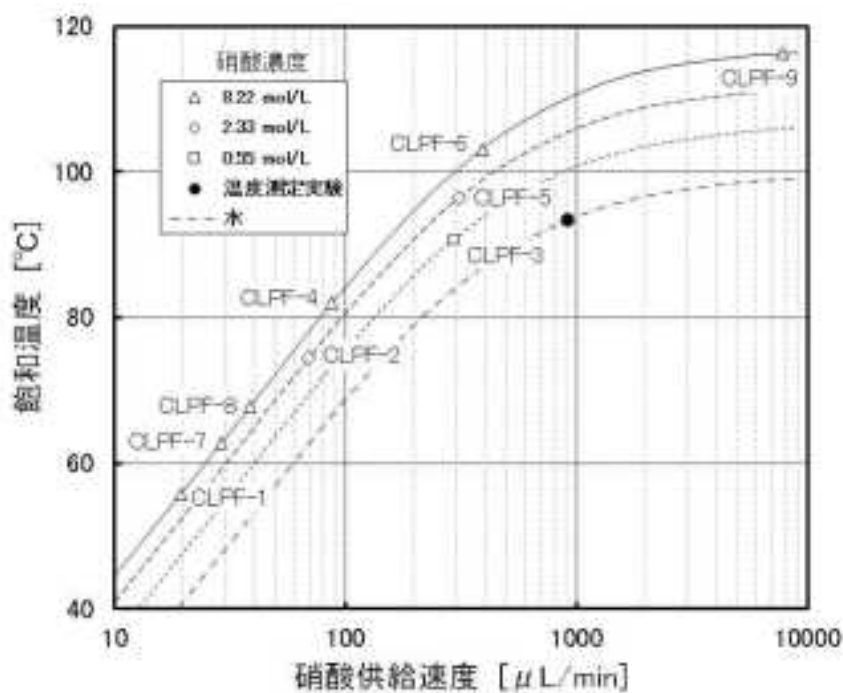


図 3.3-2 硝酸供給速度と飽和温度との関係

(2) 反応管内の残存混合蒸気量

反応管内の気相部には空気と混合蒸気が共存し、試験の進展と共にその比率は、両者の供給量の比に収斂する。理想気体を仮定して概算すると試験終了時点での各反応管内の蒸気量は、相対的に混合蒸気の比率が小さい CLPF-8 では、多めに見積もって 0.28 g、比率

の大きい CLPF-5 では、0.82 g と推定される。

試験装置の下流に設置された真空ポンプが試験終了と同時に停止し、反応管部分での流動は無くなるので、解析結果の整理では、試験終了時点での気相部のミスト及び混合蒸気を凝縮液に加算する。

3.3.3. 解析条件

(1) 反応管からの除熱量

解析による反応管内の状態量の推定では、温度が最も重要なパラメータの一つである。反応管内の温度、とりわけ気相部の温度は、蒸気と凝縮液の共存状態で気液同温を仮定すれば飽和温度で規定される。冷却で奪われる熱量は、大半は凝縮の潜熱に費やされる。したがって、主要な境界条件の一つとして、試験終了時の各反応管内での凝縮液量が実測値に合うように反応管内面での熱流束を調整する。

(2) 硝酸水溶液の凝縮を水の凝縮で代用することによって生じる課題への対応

・供給混合蒸気量

試験装置内での温度を含めた凝縮挙動を支配する主要な因子は蒸発潜熱である。100℃以下での硝酸及び水の単位モル当たりの蒸発潜熱は、大きくは異なることから、硝酸をモル数が等しい水とすることで近似する。

・掃気空気量

硝酸による沸点の上昇分を補正するために、掃気空気量を減少させることで水蒸気分圧を大きくし、沸点が高くなるように調整する。

(3) 試験体系のモデル化

図 3.3-3 に試験体系の解析モデルを示す。9 個の反応管は、Cell1 から Cell9 でモデル化する。恒温槽 (Cell50) に位置し、反応管へ Ru を含む混合蒸気を供給するガラス細管においても供給混合蒸気からの除熱があるため Cell11 及び Cell12 でモデル化する。Cell30 及び Cell31 は、それぞれガス導入部及びガス排出ガラス管をモデル化している。各セルの初期条件は、大気圧、60 °C の空気で満たされているとし、解析開始直後に各試験ケースの条件に応じた流量の 150 °C の混合蒸気を供給する。

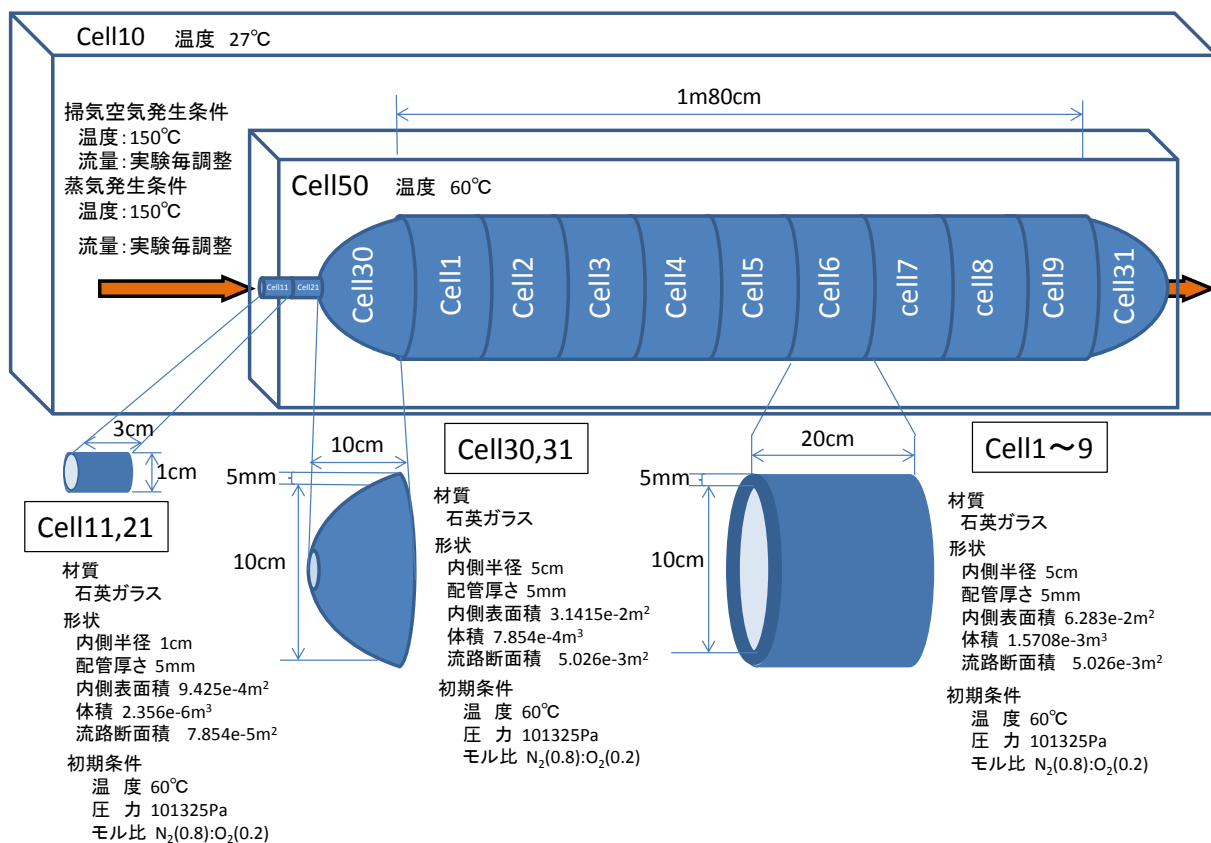


図 3.3-3 MELCOR による試験体系のモデル化

3.3.4. 予備解析

(1) 平成 27 年度実施試験の解析

解析対象試験は、参考文献 3.3-3)の p 50～52 に記載されている試験槽内温度：60°C、硝酸供給速度：913 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、硝酸濃度：0.88 mol/L である。混合蒸気の流入による蒸気分圧の上昇に併せて飽和蒸気温度が上昇し、気相部温度に等しくなる（飽和状態になる）とミストが生成される。MELCOR の解析では、ミスト濃度が上限（0.2kg/m³）に達すると、管壁に液膜が形成される。液膜厚さが上限（0.5mm）に達するとプール水が溜まり始める。計算終了時点の蒸気、ミストおよびプール水の合計値が試験の凝縮液量に一致するように反応管内面の熱流束を調整した。図 3.3-4 (a) 及び(b)に、それぞれ、各反応管内の凝縮水（プール水）の経時変化及び試験終了時点の各反応管内の水量をミスト、蒸気及びプール水に分けて示す。

図 3.3-5 に予備解析での気相部温度の模擬結果を示す。気相部温度より飽和蒸気温度が低い期間ではミストは存在し得ない。このため、気液平衡を仮定する MELCOR による解析では、上流から流入するミストは気化する。気化に必要な潜熱が奪われ各反応管では図 3.3-5(a)に示すような初期の温度低下が生じる非現実的な解析結果となる。上流から流入す

るミストの気化に必要な潜熱分の熱を外部より付加することでこのような解析上の非現実的な温度低下を回避した。改良後の温度変化を(b)に示す。

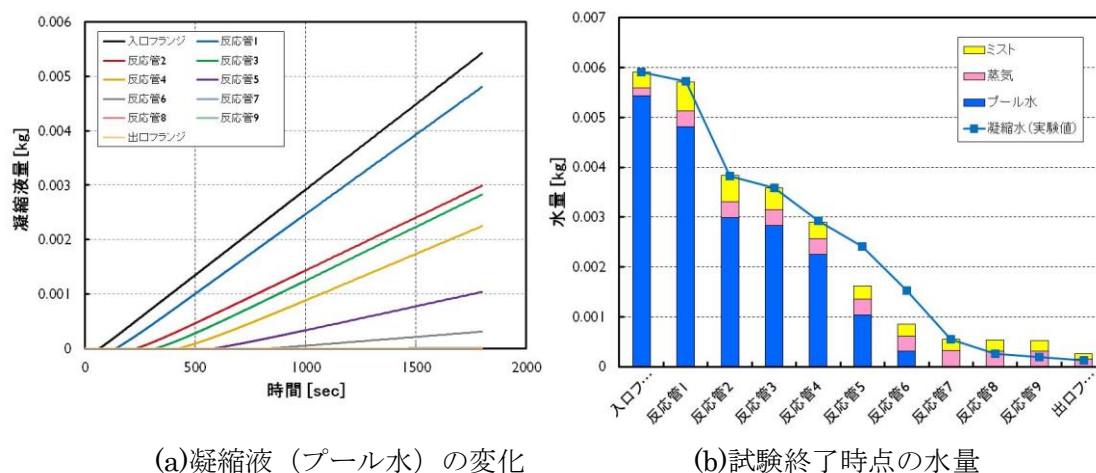


図 3.3-4 予備解析での凝縮液の模擬結果

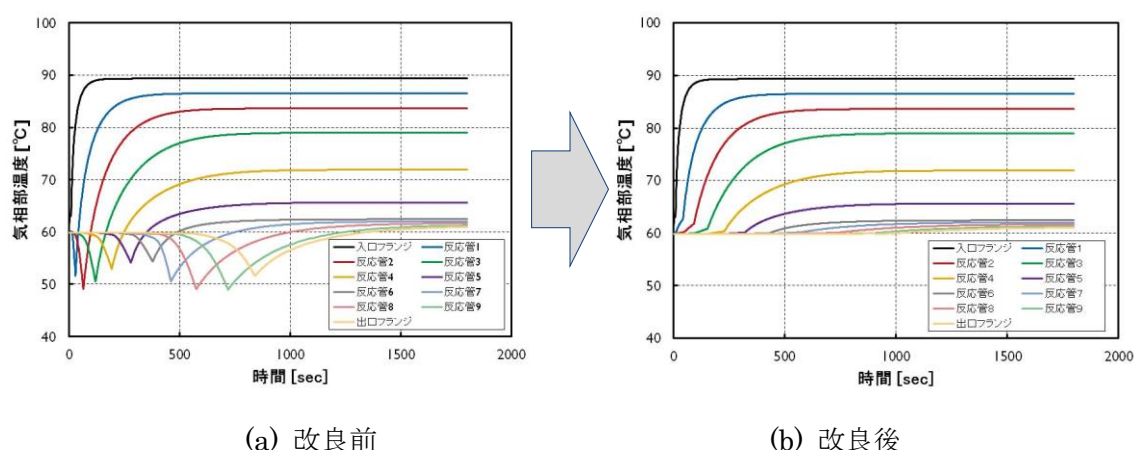
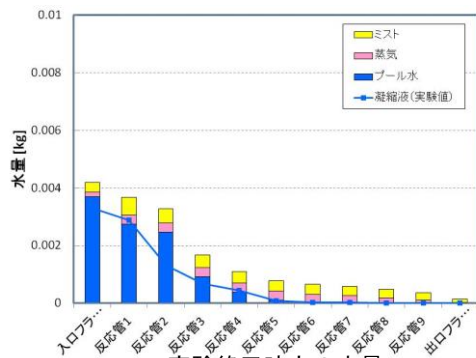


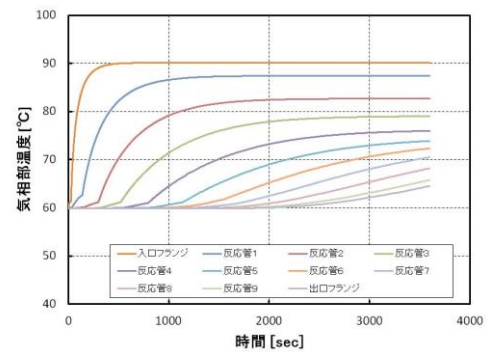
図 3.3-5 予備解析での気相部温度の模擬結果

3.3.5. 各試験ケースの解析結果

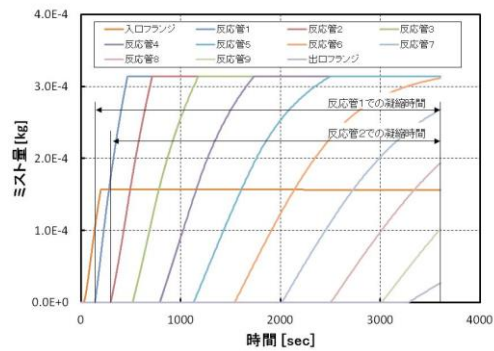
図 3.3-2 に示すように CLPF-1 及び CLPF-7 の試験条件で想定される飽和温度は、反応管の外部の冷却温度に近接しているため蒸気凝縮が発生しないか、又は凝縮液量が少ないと考えられるため解析対象から除外した。CLPF-2 では、供給蒸気量と回収凝縮液には大きな差異があるため除外した。図 3.3-6～図 3.3-11 に各試験での主要なパラメータの解析結果を示す。



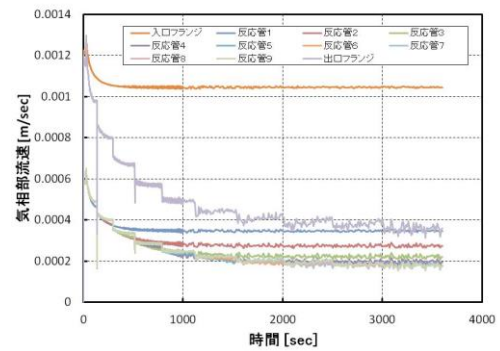
(a) 実験終了時点の水量



(b) 気相部の温度変化

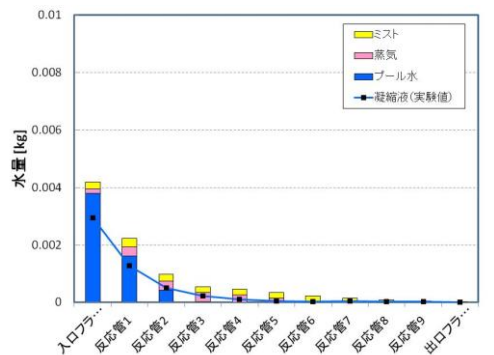


(c) ミスト量

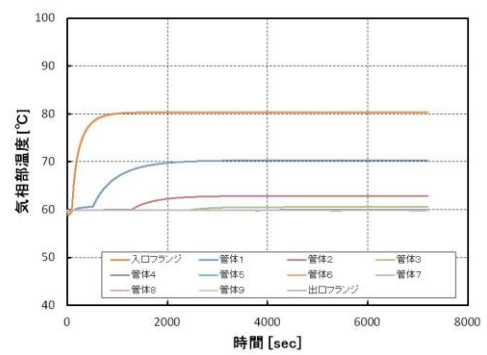


(d) 気相部流速

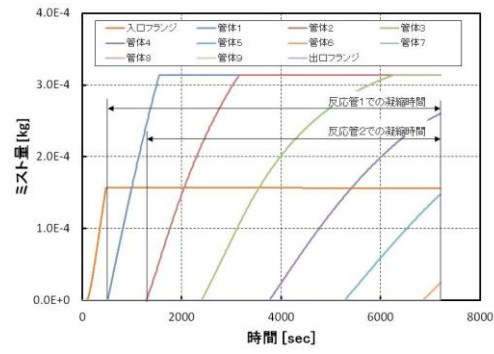
図 3.3-6 CLPF-3 の解析結果



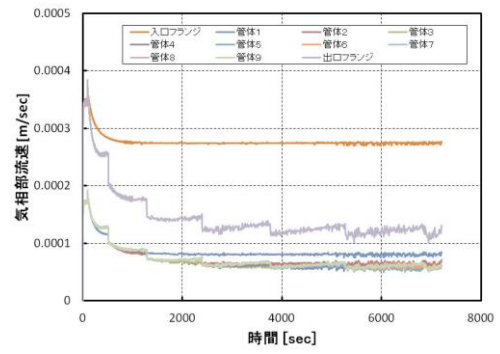
(a) 実験終了時点の水量



(b) 気相部の温度変化

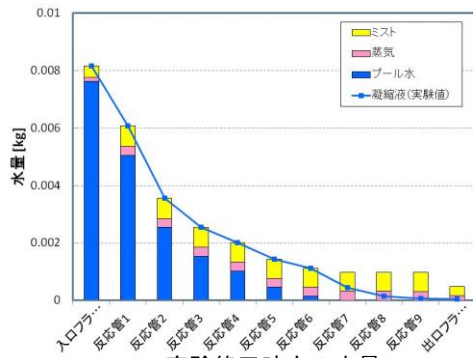


(c) ミスト量

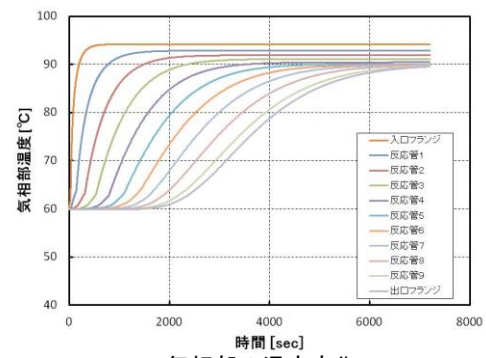


(d) 気相部流速

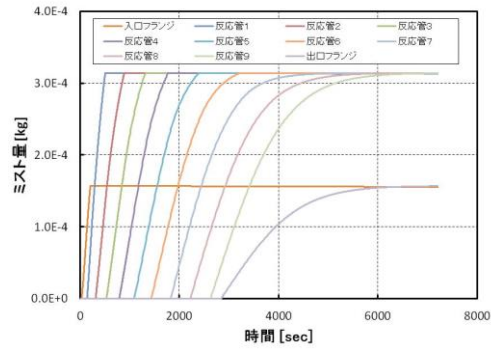
図 3.3-7 CLPF-4 の解析結果



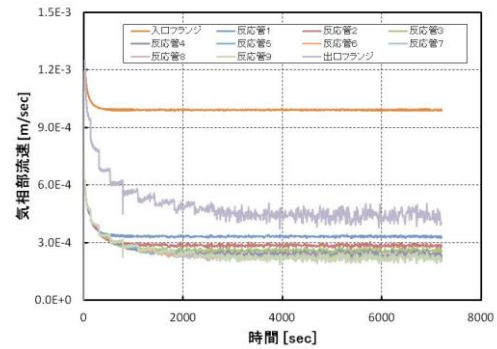
(a) 実験終了時点の水量



(b) 気相部の温度変化

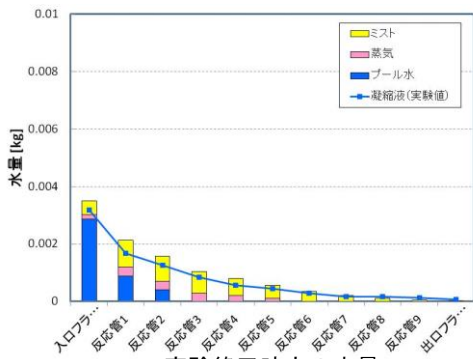


(c) ミスト量

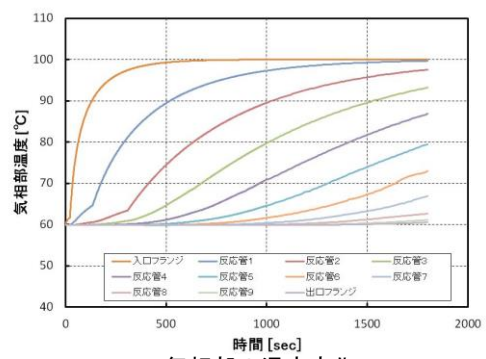


(d) 気相部流速

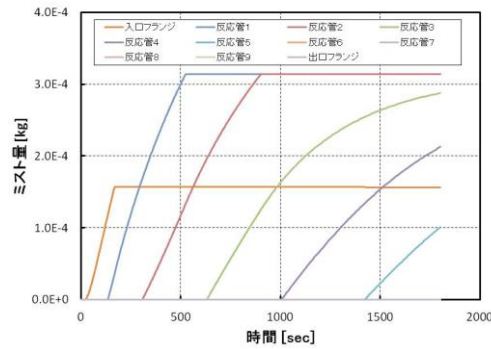
図 3.3-8 CLPF-5 の解析結果



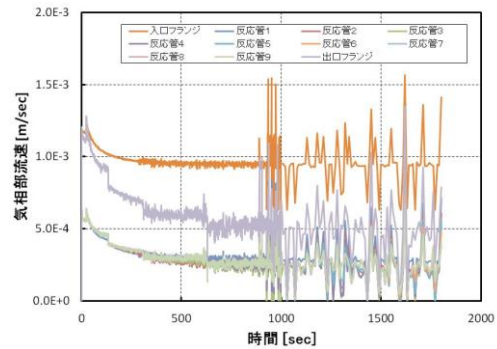
(a) 実験終了時点の水量



(b) 気相部の温度変化

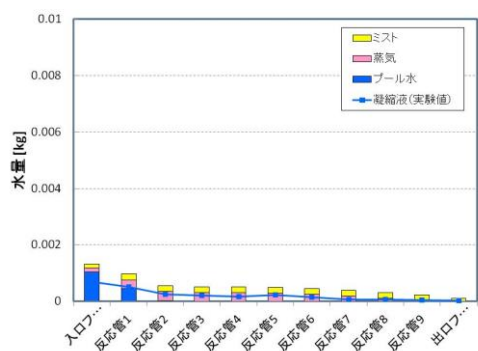


(c) ミスト量

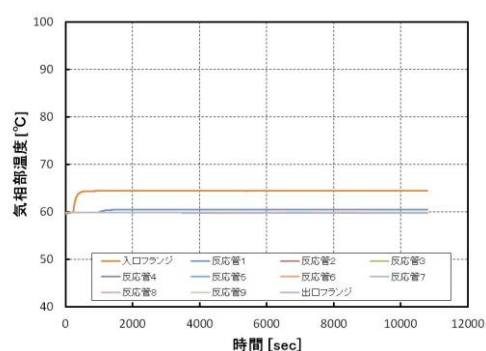


(d) 気相部流速

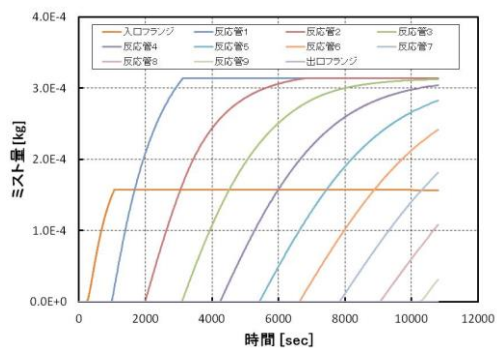
図 3.3-9 CLPF-6 の解析結果



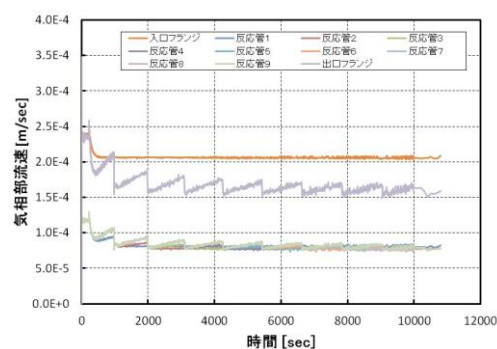
(a) 実験終了時点の水量



(b) 気相部の温度変化

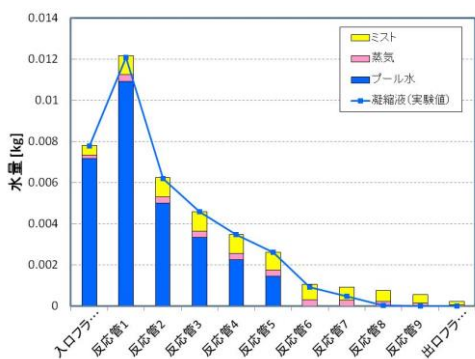


(c) ミスト量

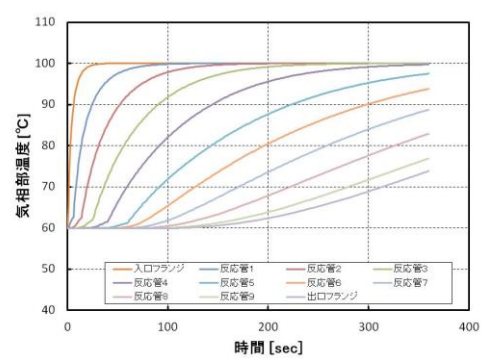


(d) 気相部流速

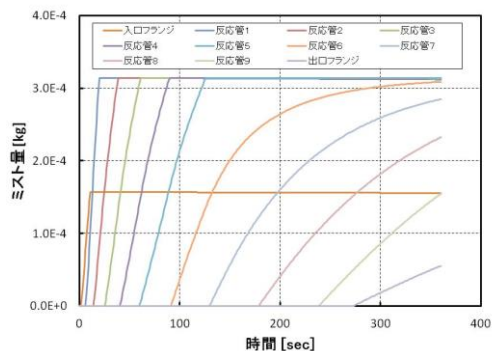
図 3.3-10 CLPF-8 の解析結果



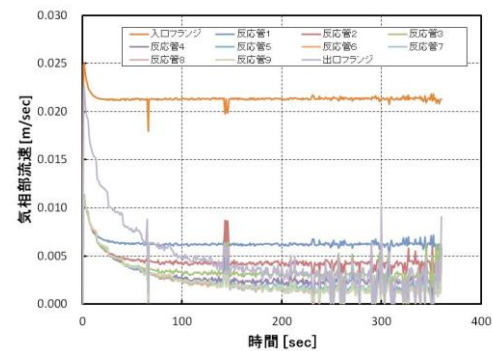
(a) 実験終了時点の水量



(b) 気相部の温度変化



(c) ミスト量



(d) 気相部流速

図 3.3-11 CLPF-9 の解析結果

3.3.6. 試験データの整理

(1) データ整理のためのパラメータの算出

3.3.5 で示す解析結果を踏まえ、(3.3.1)式～(3.3.3)式で表される凝縮速度： V_{cond} [g/h]、Ru 移行速度： V_{Ru} [mol/h]及び気相部速度： V_{vap} [m/h]の三つパラメータを算出し試験データを整理した。その結果を表 3.3-1 に示す。表中の凝縮時間は、(3.3.1) 及び (3.3.2) 式の分母の（試験継続時間－ミスト生成開始時刻（計算値））に相当する。

$$V_{\text{cond}} = \frac{\text{凝縮液全量(実測値)}}{(\text{試験継続時間} - \text{ミスト生成開始時刻 (計算値)})} \quad (3.3.1)$$

$$V_{\text{Ru}} = \frac{\text{凝縮液中Ru全量 (実測値)}}{(\text{試験継続時間} - \text{ミスト生成開始時刻 (計算値)})} \quad (3.3.2)$$

$$V_{\text{vap}} = \text{気相部流速 (計算値) の一定値に収斂後の平均値} \quad (3.3.3)$$

(2) 凝縮速度と Ru 移行速度との関係

図 3.3-12 に凝縮速度と Ru 移行速度との相関関係を示す。凝縮速度が速いほど Ru 移行速度が速い傾向があり、両者には、概ね直線性がある。図中、左側には、気相部速度が相対的に遅いケースが、右側には気相部速度が速いケースが位置している。この傾向は、同じ凝縮速度では、気相部速度が速いほど、Ru 移行速度が遅くなる傾向があると推察される。

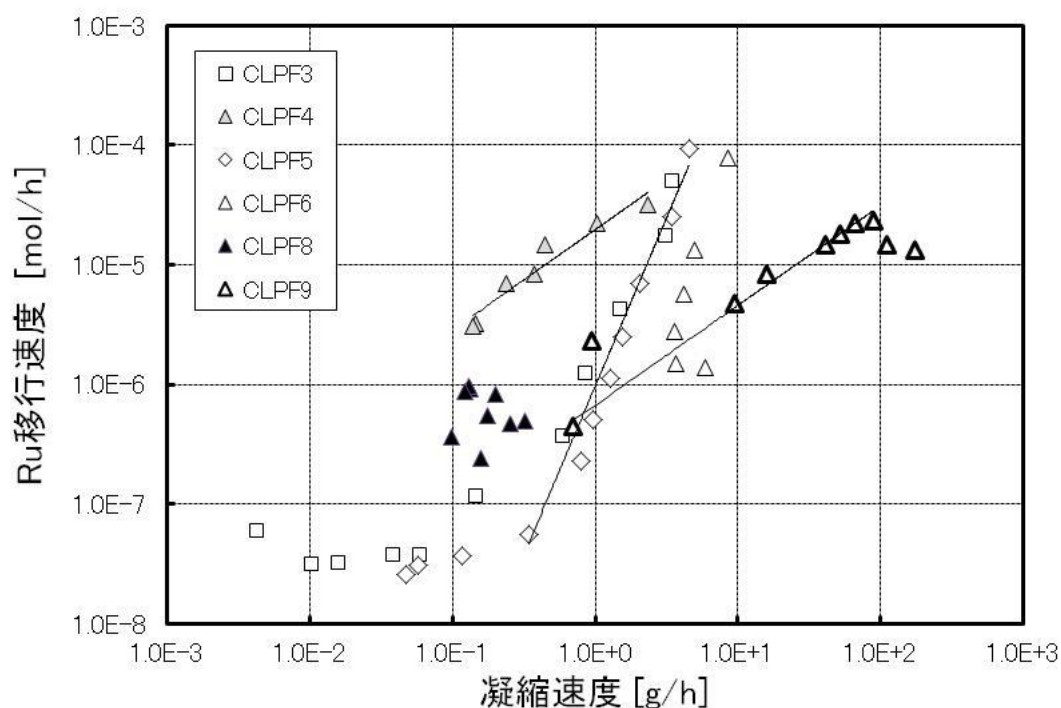


図 3.3-12 凝縮速度と Ru 移行速度との関係

表 3.3-1 データ整理結果

CLPF-3					CLPF-4			
反応管 番号	凝縮時間 [h]	凝縮速度 [g/h]	Ru移行速度 [mol/h]	気相部流速 [m/h]	凝縮時間 [h]	凝縮速度 [g/h]	Ru移行速度 [mol/h]	気相部流速 [m/h]
in	9.925E-1	3.421E+0	5.026E-5	3.835E+0	1.974E+0	2.314E+0	3.162E-5	9.864E-1
1	9.603E-1	3.065E+0	1.761E-5	1.358E+0	1.858E+0	1.038E+0	2.198E-5	2.894E-1
2	9.106E-1	1.492E+0	4.311E-6	1.245E+0	1.642E+0	4.424E-1	1.465E-5	2.307E-1
3	8.414E-1	8.418E-1	1.244E-6	1.222E+0	1.333E+0	2.360E-1	6.974E-6	2.108E-1
4	7.708E-1	5.860E-1	3.738E-7	1.221E+0	9.528E-1	1.454E-1	3.268E-6	2.062E-1
5	6.972E-1	1.431E-1	1.185E-7	1.220E+0	5.333E-1	1.380E-1	3.096E-6	2.068E-1
6	6.222E-1	5.813E-2	3.841E-8	1.220E+0	9.722E-2	3.734E-1	8.428E-6	2.129E-1
7	5.472E-1	3.805E-2	3.834E-8	1.221E+0	—	—	—	2.179E-1
8	4.694E-1	1.555E-2	3.285E-8	1.222E+0	—	—	—	2.181E-1
9	3.917E-1	1.021E-2	3.222E-8	1.222E+0	—	—	—	2.181E-1
out	3.528E-1	4.252E-3	6.021E-8	2.445E+0	—	—	—	4.362E-1
CLPF-5					CLPF-6			
反応管 番号	凝縮時間 [h]	凝縮速度 [g/h]	Ru移行速度 [mol/h]	気相部流速 [m/h]	凝縮時間 [h]	凝縮速度 [g/h]	Ru移行速度 [mol/h]	気相部流速 [m/h]
in	1.993E+0	4.506E+0	9.341E-5	3.569E+0	4.936E-1	8.596E+0	7.781E-5	3.425E+0
1	1.961E+0	3.428E+0	2.530E-5	1.196E+0	4.625E-1	4.982E+0	1.324E-5	1.051E+0
2	1.913E+0	2.061E+0	7.025E-6	1.028E+0	4.144E-1	4.204E+0	5.655E-6	9.049E-1
3	1.852E+0	1.538E+0	2.513E-6	9.297E-1	3.247E-1	3.557E+0	2.765E-6	8.594E-1
4	1.781E+0	1.272E+0	1.144E-6	8.626E-1	2.194E-1	3.637E+0	1.483E-6	8.915E-1
5	1.697E+0	9.564E-1	5.070E-7	8.213E-1	1.028E-1	5.860E+0	1.395E-6	9.229E-1
6	1.600E+0	7.944E-1	2.319E-7	8.030E-1	—	—	—	9.291E-1
7	1.492E+0	3.389E-1	5.641E-8	7.975E-1	—	—	—	9.322E-1
8	1.381E+0	1.155E-1	3.750E-8	7.971E-1	—	—	—	9.323E-1
9	1.269E+0	5.673E-2	3.063E-8	7.970E-1	—	—	—	9.323E-1
out	1.211E+0	4.659E-2	2.593E-8	1.594E+0	—	—	—	1.864E+0
CLPF-8					CLPF-9			
反応管 番号	凝縮時間 [h]	凝縮速度 [g/h]	Ru移行速度 [mol/h]	気相部流速 [m/h]	凝縮時間 [h]	凝縮速度 [g/h]	Ru移行速度 [mol/h]	気相部流速 [m/h]
in	2.936E+0	3.240E-1	4.990E-7	7.414E-1	9.944E-2	1.118E+2	1.473E-5	7.683E+1
1	2.726E+0	2.534E-1	4.773E-7	2.905E-1	9.806E-2	1.740E+2	1.327E-5	2.240E+1
2	2.447E+0	1.323E-1	9.199E-7	2.804E-1	9.583E-2	8.841E+1	2.349E-5	1.512E+1
3	2.139E+0	1.285E-1	9.609E-7	2.793E-1	9.278E-2	6.618E+1	2.215E-5	1.085E+1
4	1.819E+0	1.205E-1	8.805E-7	2.793E-1	8.861E-2	5.174E+1	1.808E-5	7.868E+0
5	1.492E+0	2.016E-1	8.309E-7	2.803E-1	8.333E-2	4.069E+1	1.487E-5	5.586E+0
6	1.158E+0	1.761E-1	5.441E-7	2.830E-1	7.444E-2	1.593E+1	8.466E-6	4.610E+0
7	8.222E-1	9.725E-2	3.679E-7	2.861E-1	6.389E-2	9.439E+0	4.734E-6	4.618E+0
8	4.833E-1	1.579E-1	2.425E-7	2.889E-1	5.028E-2	9.485E-1	2.331E-6	4.637E+0
9	1.667E-1	4.410E-1	9.083E-8	2.910E-1	3.361E-2	7.038E-1	4.504E-7	4.733E+0
out	3.000E+0	7.601E-3	2.019E-9	5.835E-1	2.417E-2	—	2.507E-7	9.675E+0

(3) その他のパラメータに係る考察

a) 気液硝酸モル分率

試験後に回収した凝縮液の硝酸濃度の測定値は、各管体でバラツキはあるがそれらの平均値は概ね供給硝酸水溶液の濃度にほぼ等しい。これに対して CLPF-2 では、供給硝酸水溶液の酸濃度が 2.33mol/L であるのに対して凝縮液の酸濃度の平均値は 7.96 mol/L と例外的に差異が大きい。CLPF-2 を除き、それ以外の試験では、反応管内は凝縮水と気相部は気

液平衡状態ではなく、硝酸蒸気が直接凝縮していると推察される。

図 3.3-2 に示すように気相部の硝酸モル分率が大きいほど飽和温度が上昇するので、Ru 移行速度に対する硝酸モル分率及び飽和温度の影響を分離できない。このため気相部の硝酸モル分率が Ru の凝縮水への移行に及ぼす影響を把握するためには、掃気空気流量又は硝酸水溶液供給速度を調整し、飽和温度を同一にするなどの試験条件の工夫が必要である。

b) 各反応管の蒸気温度

試験の進行とともに各反応管内の空気は混合蒸気に徐々に置換するので、図 3.3-6～図 3.3-11 で示すように反応管内温度は冷却温度から飽和温度に徐々に上昇する。このためデータ整理のための代表温度として試験を通しての時間平均を用いて、データ整理を試みたが Ru 移行速度と蒸気の平均温度との間には明確な相関は見られなかった。

参考文献

3.3-1) R. O. Gauntt, *et al.*, “*MELCOR Computer Code Manuals, Vol. 2: Reference Manuals, Version 1.8.5 May 2000*,” NUREG/CR-6119, Vol. 2, Rev. 2, SAND2000-2417/2 (2000).

3.3-2) 吉田 一雄, 「再処理施設の蒸発乾固事故解析での気体状 Ru の移行挙動に影響する硝酸－水混合蒸気の凝縮のモデル化」, JAEA-Research 2016-012 (2016).

3.3-3) 日本原子力研究開発機構, 「平成 27 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業事業報告書」（2016）.

3.4. 気体状 Ru 及び難揮発性元素のスプレーに伴う移行挙動の把握

3.4.1. 概要

蒸発乾固事故時においては、沸騰晩期段階から乾固段階にかけて Ru が気体状 Ru を生成し放出され、沸騰初期段階においては Ru だけでなく Ru 以外の難揮発性元素も沸騰に伴う飛沫同伴によりエアロゾルとして放出される^{3.4-1)}。高レベル濃縮廃液貯槽から放出された Ru 等元素を含む蒸気をスプレー塔のような工学的除去装置に誘導することにより効率よく除去し、環境への放出量を低減させることができる可能性がある。事故時での使用を考慮すると、構造が簡単で、ガスとエアロゾルの双方を捕集できるなど、スプレー塔が蒸発乾固事故時の影響緩和策として有用と考えられる特徴を持っているため、スプレー塔の有効性を調査することにした。

貯槽外に放出される Ru 等元素は、スプレーによるガス吸収や洗浄集塵等の効果によって除去される。気体状 Ru として放出される RuO₄を対象としたガス吸収の研究は、Cains らによる濡れ壁塔^{3.4-2)}、旧核燃料開発サイクル機構による充填塔^{3.4-3)}を使用した研究がされているが、スプレー塔による RuO₄ガスのガス吸収のデータはない。また、エアロゾルの洗浄集塵については、スプレー塔^{3.4-4)}、ベンチュリスクラバー^{3.4-5)}及び降水による洗浄^{3.4-6)}等、多くの研究がされており、拡散、拡散泳動、慣性衝突及びさえぎり効果といった複数の機構によりエアロゾルが捕集されるといわれている^{3.4-7, 8, 9)}。一方、これらの効果に加えて、Ru 等元素は硝酸蒸気とともに配管内を移行する。したがって、スプレー噴射に伴う気相温度の低下により形成される蒸気ミストへの吸収やスプレー液滴表面への蒸気凝縮に伴う吸着等の機構によっても除去されることも予想される。

本試験では、Ru 等元素に対するガス吸収及び洗浄集塵効果へのスプレーブース内での滞留時間等の因子の影響を観察するために、Ru 等元素と硝酸蒸気を含んだガスを拡散ドライヤー内を通過させることで、これら元素に同伴している硝酸蒸気を極力取り除いた試験も実施することとした。なお、本試験では、難揮発性元素の代表として Nd を測定対象とした。

本節では、スプレー効果試験として、「Ru 等元素放出挙動試験装置」、「Ru 気相部移行挙動試験装置」及び「スプレー効果試験装置」を使用し、Ru 等元素を含むガスをスプレー効果試験装置に導入し、スプレーによる Ru 等元素の除去を行った。Ru 等元素の除去に影響を与えられと考えられるパラメータとして、滞留時間、同伴蒸気の凝縮、スプレー液の組成 (3 mol/L HNO₃ 及び 3 mol/L NaOH)、気液接触面積及びスプレー液とスプレーブースに導入するガスの温度差に着目し、スプレーによる Ru 等元素の放出除去効果に対するこれらの因子の影響を実験的に確認した。なお、スプレー効果試験の実施に先立ち、拡散ドライヤーの性能を確認するための試験 (拡散ドライヤー性能試験) 及び使用したスプレーノズル毎のスプレー液の粒径を把握するための試験 (スプレーノズル性能試験) を予備試験として実施した。

3.4.2. 試験装置

(1) スプレー効果試験装置

Ru 等元素に対してスプレーを行う装置としてスプレー効果試験装置を使用した。スプレー効果試験装置の写真及び模式図を図 3.4-1 及び図 3.4-2 に示す。スプレー液タンク、送液ポンプ、スプレー液流量計等のスプレー液供給部、Ru 等元素とスプレー液の接触が起きるスプレーブース、スプレー液回収部及びデータロガーから成る。スプレー効果試験を行うにあたりスプレーブース本体及びスプレー液回収部以外の部分は今年度に製作を行った。



図 3.4-1 スプレー効果試験装置及び Ru 等元素放出挙動試験装置の写真

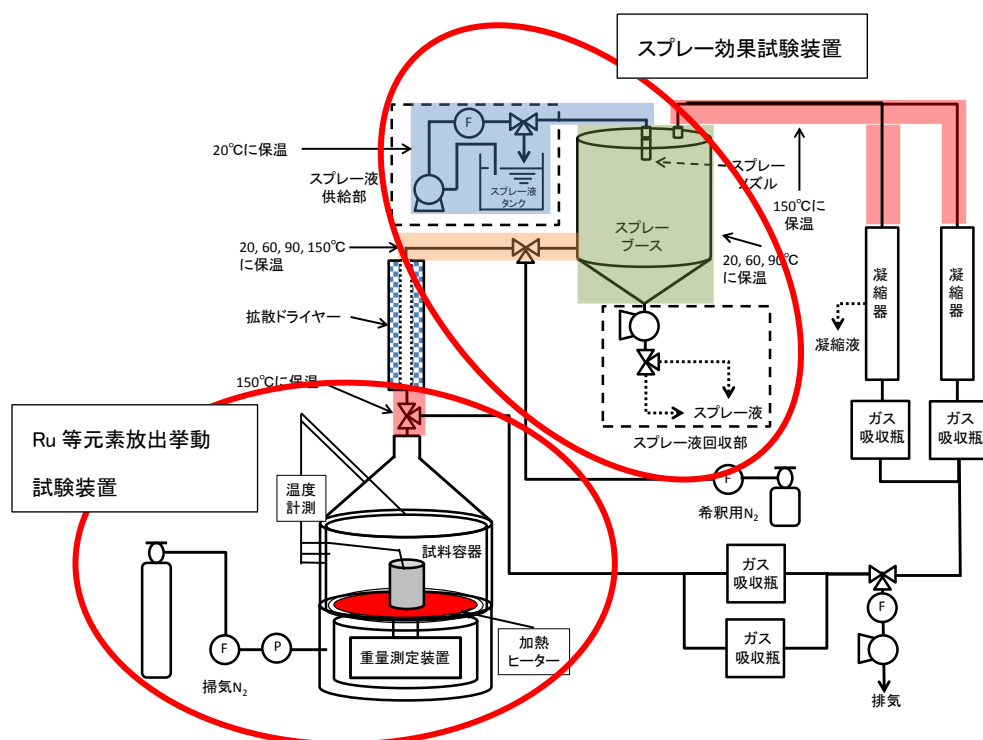


図 3.4-2 スプレー効果試験装置及び Ru 等元素放出挙動試験装置の模式図

スプレー液供給部は、スプレー液タンク、送液ポンプ、スプレー液流量計、スプレー液タンク保温用マントルヒーター、配管保温用リボンヒーター、スプレー液温度測定用熱電対から成る。スプレー液として硝酸及び水酸化ナトリウム溶液を使用できるようにスプレー液と接触する箇所は耐食性を持たせた。試験中はマントルヒーターにより気相温度を所定の温度になるように保温した。

スプレーブースにはスプレーノズル、保温用マントルヒーター、内壁温度測定用熱電対、気相温度測定用熱電対が設置されている。スプレーブースの模式図を図 3.4-3 に示す。ガス入口はスプレーブース底部の側面にあり、ガス出口は蓋の右上、スプレーブース蓋に配置した。スプレー液と Ru 等元素の接触が起きるスプレーブース内の体積は、内径 208 mm、ガス入口と出口の距離 540 mm から $1.83 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ とした。スプレーブース内ガス流速の計算にもこの値を使用した。内壁温度及び気相温度測定用熱電対各 4 本をスプレーブース胴体側面から入れており、上下方向 100 mm おきに配置した。3.4.4.2 で述べるように、スプレーノズルを変更することでスプレー液のザウター平均粒子径を変化させた。試験中は熱電対で各箇所の温度を監視するとともにマントルヒーターにより気相温度を所定の温度になるように保温した。

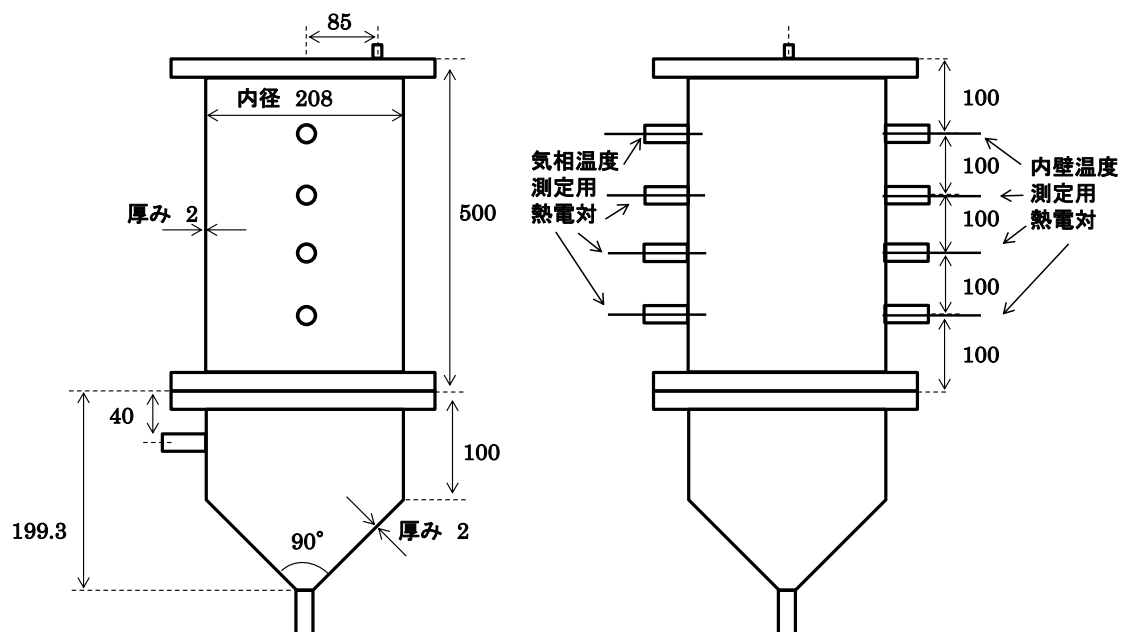


図 3.4-3 スプレーブースの模式図（左：正面図、右：側面図）数字は mm

スプレー液回収部は、スプレー液回収用ポンプ及び回収瓶から成る。回収瓶は 2 本設置し、片側 1 本でスプレー液を回収している間にもう 1 本を交換できるようにした。

データロガーでは各箇所の温度、スプレー液流量、スプレーブース内圧力の経時変化を記録するようにした。

(2) Ru 等元素放出挙動試験装置

加熱した模擬廃液を Ru 等元素の発生源とした試験（模擬廃液試験）においては、Ru 等元素放出挙動試験装置を使用した。Ru 等元素放出挙動試験装置を使用したスプレー効果試験の試験装置の写真及び模式図を図 3.4-1 及び図 3.4-2 に示す。模擬廃液を入れた SUS 容器を加熱ヒーター上に置き、模擬廃液試料の温度を熱電対で、重量を電子天秤でそれぞれ計測した。模擬廃液から放出されたガスを掃気用の N_2 と混合し拡散ドライヤーで水蒸気及び硝酸蒸気を除去してからスプレーブースへ送った。スプレーブースに送るガス流量をパラメータとしており、1.5 L/min を超える場合には希釈用 N_2 で希釈してからスプレーブースへ送った。スプレーブースを通過したガスを凝縮器及びガス吸収瓶に通し Ru 等元素を除去してからポンプで排気した。

(3) Ru 気相部移行試験装置

気体状 Ru を一定供給速度でスプレーブースに供給する試験（気体状 Ru 試験）においては、2 章及び 3.2 節で使用した Ru 気相部移行試験装置の気体状 Ru 発生装置部分を気体状 Ru の発生源として使用した。

3.4.3. 模擬廃液

加熱する試料としては、高レベル濃縮廃液のコールド模擬廃液を用いた。模擬廃液の組成を表 3.4-1 に示す。文献^{3.4-10)}を参考に調製した。また、模擬廃液調製のフローを図 3.4-4 に示す。

表 3.4-1 模擬廃液の組成

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

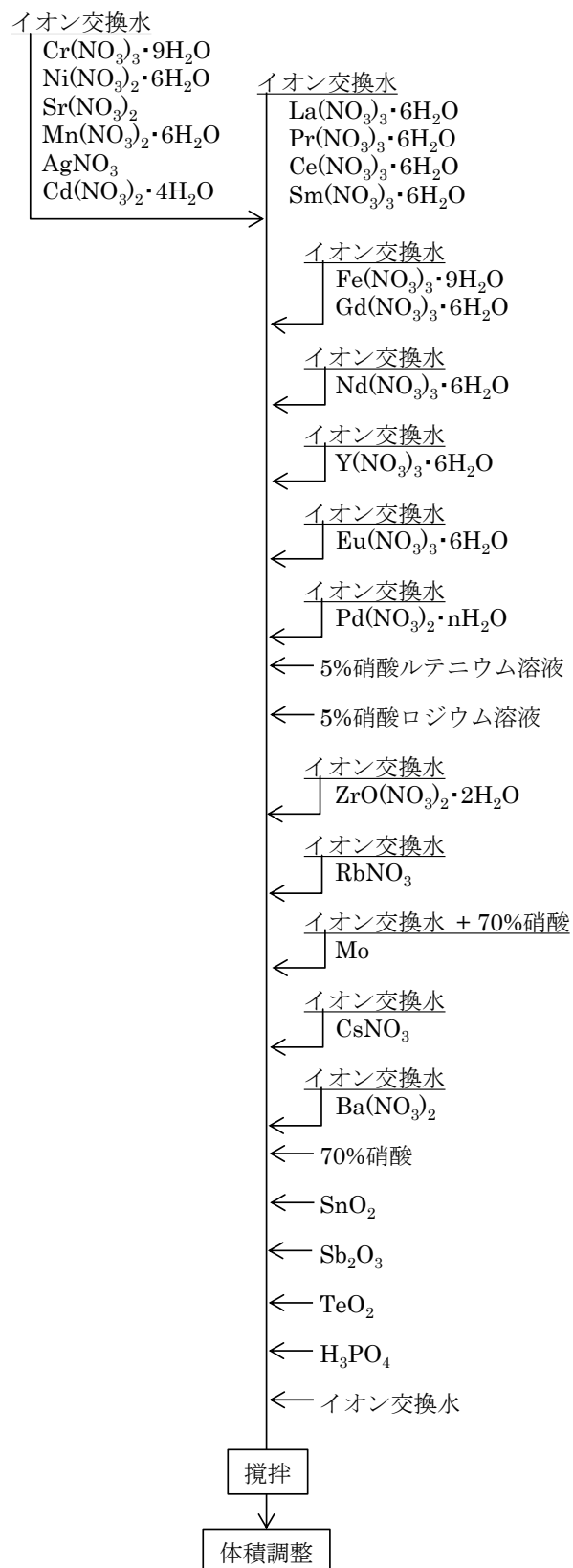


図 3.4-4 模擬廃液調製のフロー

3.4.4. 性能試験

3.4.4.1 拡散ドライヤー性能試験

(1) 概要

3.4.1 項で述べたように、本試験では、Ru 等元素に対するガス吸収及び洗浄集塵効果を観察するために、Ru 等元素と硝酸蒸気を含んだガスを拡散ドライヤー内を通過させることで、これら元素に同伴している硝酸蒸気を極力取り除くことにした。一方、拡散ドライヤーの通過時には硝酸蒸気のみならず同伴する Ru 等元素も除去され、Ru 等元素のスプレーブースへの供給量が減少し、スプレー効果試験時に発生する試料中に含まれる各元素量の定量分析が不可能になるおそれがある。そこで、拡散ドライヤーによって水蒸気、硝酸蒸気及び Ru 等元素がそれぞれの程度除去されたか確認することにした。

(2) 試験装置

試験装置としては、図 3.4-1 及び図 3.4-2 に示した「Ru 等元素放出挙動試験装置」を使用した。試験装置の概要を図 3.4-5 に示す。拡散ドライヤーとして TSI 製 Model3062 を使用した。拡散ドライヤーの仕様は、シリンダー部長さ 535 mm、シリンダー部外径 83 mm、乾燥剤重量はシリカゲル 1 kg、使用流量は 0～4 L/min、入口相対湿度 60%の場合出口相対湿度 20%である。拡散ドライヤーの写真を図 3.4-6 に示す。乾燥材としてシリカゲルを拡散ドライヤー内に充填し試験に使用した。図 3.4-7 に拡散ドライヤーの模式図を示す。拡散ドライヤーの内部は SUS 製網状の管の周囲をシリカゲルが覆う構造となっている。拡散ドライヤーに導入した水蒸気及び硝酸蒸気はシリカゲルに吸着し、エアロゾルは吸着せずに通過するようになっている。拡散ドライヤーを通過したガスは本試験の基本条件と同様に 20℃に保温した配管を通り 5℃に冷却した凝縮器に導入した。気体状 Ru は凝縮器で全量除去されないおそれがあるため、1 mol/L NaOH 溶液 300 mL をガス吸収液として凝縮器の後に設置した。

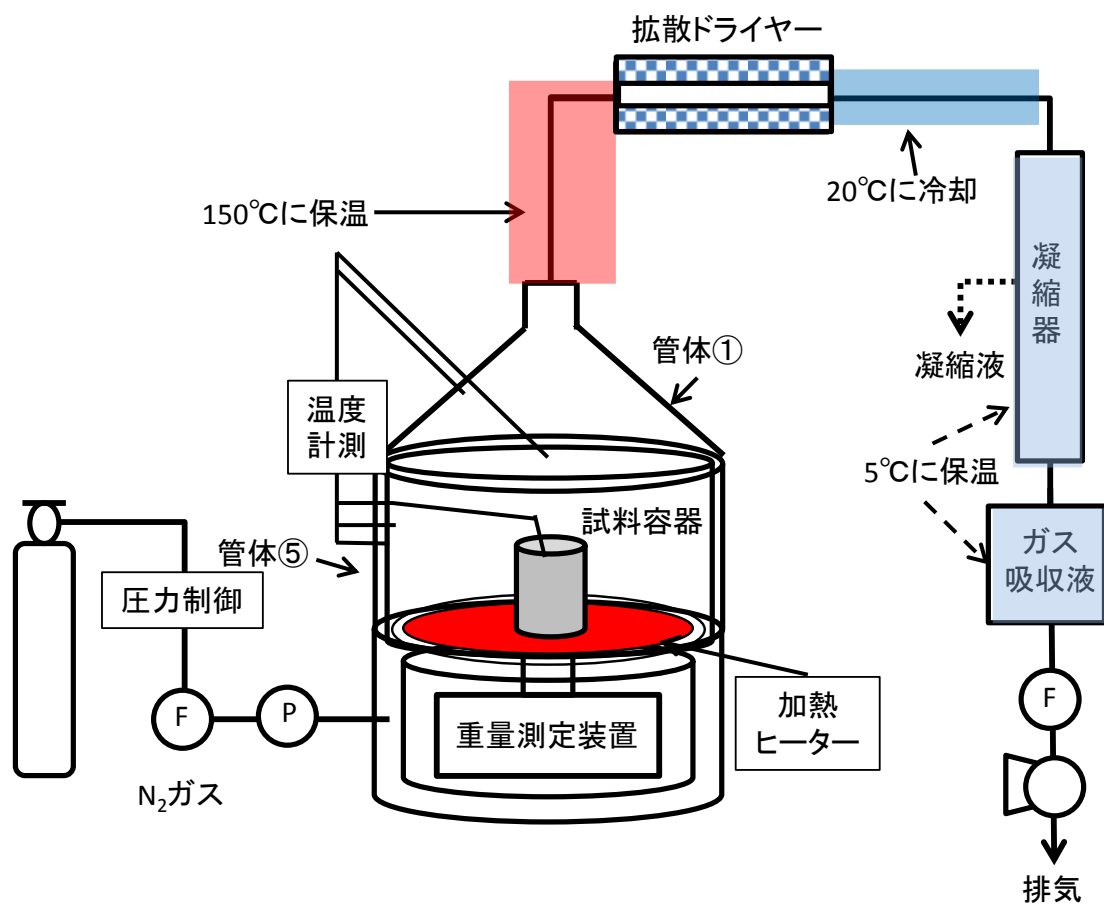


図 3.4-5 拡散ドライヤー性能試験時の試験装置



図 3.4-6 拡散ドライヤーの写真 (左：シリカゲル充填、右：シリカゲルなし)

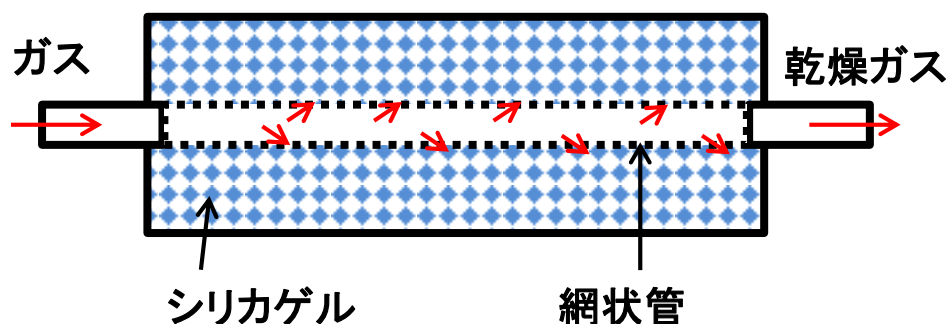


図 3.4-7 拡散ドライヤーの模式図

(3) 試験条件及び試験方法

模擬廃液 30 mL を一定出力で加熱し、発生したガスを掃気用の N_2 と混合して $150^{\circ}C$ に加熱し拡散ドライヤーに導入した。 N_2 の流量 1.0 L/min 又は 1.5 L/min は、スプレー効果試験時と同様の流量である。拡散ドライヤーを通過したガスは $5^{\circ}C$ に冷却した凝縮器及びガス吸収液に通し Ru 等元素を回収した。なお、拡散ドライヤーを使用しない試験では、模擬廃液から発生したガスを凝縮器に直接導入した点以外は同様の試験とした。試験後、凝縮液を 0.1 mol/L 水酸化ナトリウムで酸塩基滴定することで酸濃度を得た。また、模擬廃液、凝縮液、ガス吸収液及び配管洗浄液中の Ru 等元素をパーキンエルマー製 ICP-MS ELAN DRC-e で定量し、拡散ドライヤーで除去されなかった蒸気量及び Ru 等元素量を算出した。模擬廃液試料の加熱中における重量変化は電子天秤で経時的に記録しており、模擬廃液試料の重量減少量と凝縮液の重量から下式に従い蒸気除去率を得た。また、模擬廃液及び拡散ドライヤー後の Ru 等元素量から Ru 等元素の放出割合を算出した。

$$\text{蒸気除去率} = 1 - \frac{\text{凝縮液の重量}}{\text{模擬廃液試料の重量減少量}} \quad (3.4.1)$$

$$\text{元素 k の放出割合} = \frac{\text{拡散ドライヤー下流側の元素 k の量}}{\text{模擬廃液中の元素 k の量}} \quad (3.4.2)$$

(4) 試験結果

蒸気除去率及び Ru 等元素の放出割合を表 3.4-2 に示す。蒸気除去率は 0.90 以上であったことから、大半の水蒸気及び硝酸蒸気は拡散ドライヤーで除去されたといえる。各元素の放出割合を見ると、 N_2 ガス流量 1.0 L/min の場合では難揮発性元素の放出割合が増加し、 N_2 ガス流量 1.5 L/min の場合では Ru 及び難揮発性元素両方とも拡散ドライヤーにより最大で約 9 割が除去される結果が得られたものの、スプレー効果試験でスプレー液に移行した元素量を十分定量可能な量であるため、この条件で拡散ドライヤーを使用してスプレー

効果試験を行うことにした。

表 3.4-2 蒸気除去率及び Ru 等元素の放出割合

N ₂ ガスの流量	1.0 L/min		1.5 L/min	
拡散ドライヤーの有無	無	有	無	有
蒸気除去率	-	0.90	-	0.93
Ru の放出割合	5.9×10^{-3}	4.3×10^{-3}	6.2×10^{-3}	6.4×10^{-4}
Cs の放出割合	2.9×10^{-5}	5.3×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.6×10^{-6}
Nd の放出割合	3.0×10^{-5}	5.8×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.3×10^{-6}

3.4.4.2 スプレーノズル性能試験

(1) 概要

スプレー効果試験において、気液接触面積が Ru 等元素の除去に与える影響を調べるため、スプレーノズルを変更することでスプレー液の粒子径を変化させ、気液接触面積を変えることにした。そこで、スプレー効果試験の前にスプレーノズルの性能を把握することにした。

(2) 試験装置、試験条件及び試験方法

試験装置を図 3.4-8 に示す。本試験で使用する流量 0.30 L/min で送液ポンプによりスプレーノズルに水を送りスプレーし、スプレーノズルで生成した液滴にレーザーを当て、ザウター平均粒子径、流速等を取得した。測定位置はスプレーノズル直下かつスプレー液滴の広がりがスプレーブース断面積と等しくなる高さとした。スプレーノズルはスプレー効果試験において使用したスプレーイングシステムス製 TTD1-35、いけうち製 1/4MJ030NS303W 及び 1/4MJ015NS303W である。粒子径分布等の測定装置は、Artium Technologies, Inc. 製位相ドップラー式レーザー粒子分析計 PDI-200 MD である。なお、ザウター平均粒子径の定義は以下の式のとおり、スプレー液滴の体積の和とスプレー液滴の表面積の和の比である。

$$\text{ザウター平均粒子径 } [\mu\text{m}] = \frac{\text{スプレー液滴の体積の和 } [\mu\text{m}^3]}{\text{スプレー液滴の表面積の和 } [\mu\text{m}^2]} \quad (3.4.3)$$

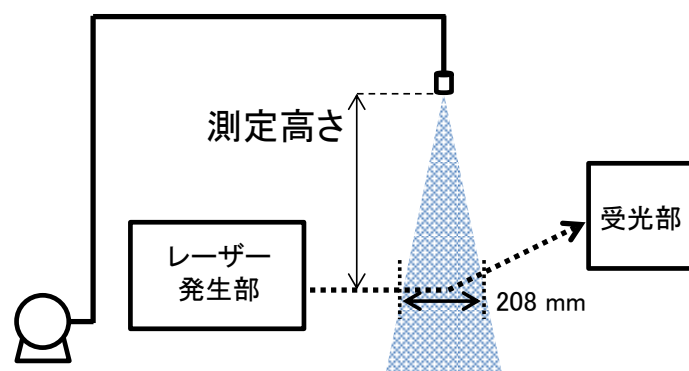


図 3.4-8 スプレーノズル性能試験時の試験装置

(3) 試験結果

各スプレーノズルの粒子径分布を図 3.4-9 に示す。粒子径分布から得られた各スプレーノズルのザウター平均粒子径及び測定高さを表 3.4-3 に示す。このザウター平均粒子径をスプレー効果試験に使用した。

表 3.4-3 各スプレーノズルのザウター平均粒子径及び測定位置

	ザウター平均粒子径 [μm]	測定高さ [mm]
①TTD1-35	457	455
②1/4MJ030NS303W	200	235
③1/4MJ015NS303W	76.9	480

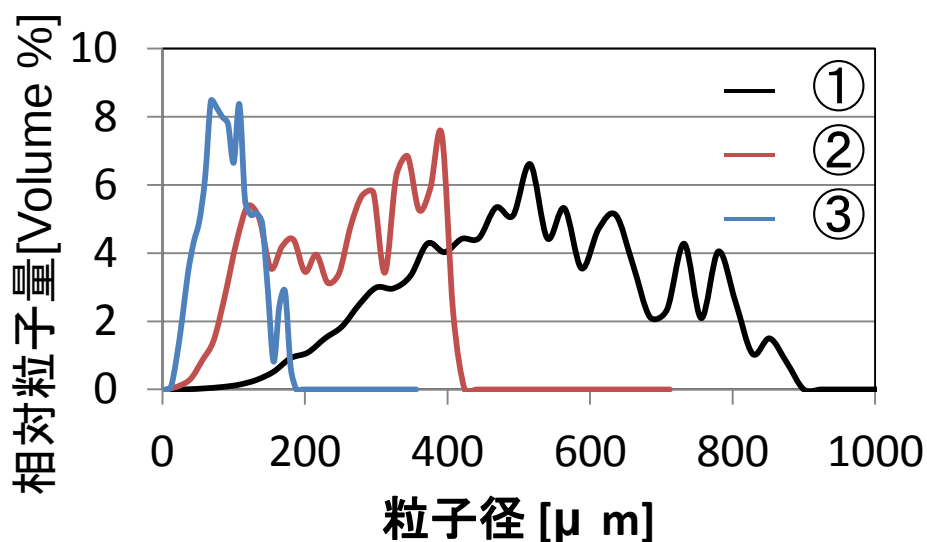


図 3.4-9 各スプレーノズルの粒子径分布

(①TTD1-35、②1/4MJ030NS303W、③1/4MJ015NS303W)

3.4.5. スプレー効果試験

(1) 概要

高レベル濃縮廃液の沸騰・蒸発乾固時の影響緩和対策の一つとして想定されるスプレーによる Ru 等元素の放出抑制効果を実験的に確認した。

スプレーブース内滞留時間を長くすることで Ru 等元素の除去に対する滞留時間の影響を把握することにした。次に、拡散ドライヤーを使用しないことで硝酸蒸気同伴 Ru 等元素をスプレーブースに送り、Ru 等元素の Decontamination Factor（以下、「DF」という。）に対する同伴蒸気凝縮の影響について調査した。基本条件では水をスプレー液として使用しているが、気体状 Ru が酸及びアルカリと反応することで化学吸収の効果が加わり、結果として気体状 Ru の DF 向上が予想されるため、酸及びアルカリを添加したスプレー液による試験を行った。スプレー液のザウター平均粒子径が小さくなるほどガスとスプレー液の接触面積（気液接触面積）が増し、気体状 Ru のガス吸収効果が大きくなると考えられるため、スプレー液のザウター平均粒子径をパラメータとする試験を行った。スプレーブースに導入される Ru 等元素を含むガスとスプレー液に温度差をつけることで拡散泳動又は熱泳動によりスプレー液への移行が促進され则认为られるため、導入ガス及びスプレーブース温度をパラメータとする試験を行った。

さらに、これら試験における RuO_4 の除去効果を定量化するため、試験で得られた DF を移動単位高さ（Height of transfer unit : HTU）に換算してデータの整理を試みた。

(2) 試験装置

液ガス比（滞留時間）、温度及びスプレー液滴径を制御可能な「スプレー効果試験装置」（図 3.4-1 及び図 3.4-2 参照）を用いた。

「模擬廃液試験」では、スプレー効果試験装置に Ru 等元素放出挙動試験装置（図 3.4-1 及び図 3.4-2 参照）を接続し、模擬廃液を加熱し沸騰・蒸発乾固させることで Ru 等元素を含んだ蒸気を発生させスプレーブースに導入した。一方、「気体状 Ru 試験」では、Ru 等元素放出挙動試験装置の代わりに Ru 気相部移行試験装置の気体状 Ru 発生装置部分をスプレー効果試験装置に接続し気体状 Ru の発生源として使用した。

(3) 試験条件

試験条件を表 3.4-4 及び表 3.4-5 に示す。パラメータは、液ガス比、拡散ドライヤー、スプレー液の組成、スプレー液のザウター平均粒子径、導入ガス及びスプレーブース温度とした。液ガス比とはスプレー液流量とスプレーブースに導入する N_2 ガス流量の比である。スプレー液流量は全試験において 0.30 L/min で固定した。No.1 の試験条件が本試験の基本的な試験条件である。具体的には、 N_2 ガス流量は 10.0 L/min、拡散ドライヤーを使用し、スプレー液は水、スプレー液のザウター平均粒子径は 457 μm 、導入ガス及びスプレーブース温度は 20℃である。

各パラメータに着目した理由を以下に述べる。スプレー液流量を固定し、 N_2 ガス流量を変化させることでスプレーブース内滞留時間を変化させ、Ru 等元素の DF に対する滞留時間の影響を調査した。拡散ドライヤーを使用しないことで硝酸蒸気同伴 Ru 等元素をスプレーブースに送り、Ru 等元素の DF に対する同伴蒸気凝縮の影響について調査した。基本条件では水をスプレー液として使用しているが、気体状 Ru が酸及びアルカリと反応することで化学吸収の効果が加わり、結果として気体状 Ru の DF 向上が予想されるため、酸及びアルカリを添加したスプレー液による試験を行った。スプレー液のザウター平均粒子径が小さくなるほどガスとスプレー液の接触面積（気液接触面積）が増し、気体状 Ru のガス吸収効果が大きくなると考えられるため、スプレー液のザウター平均粒子径をパラメータとする試験を行った。スプレーブースに導入される Ru 等元素を含むガスとスプレー液に温度差をつけることで拡散泳動又は熱泳動によりスプレー液への移行が促進されることが考えられるため、導入ガス及びスプレーブース温度をパラメータとする試験を行った。

表 3.4-4 試験条件(1/2)

No.	液ガス比 (スプレー液流量 [L/min]/ ガス流量 [L/min])	導入ガス及び スプレーブース内温度 [°C]	スプレー液の 組成	スプレー液のザウター 平均粒子径 [μm]	Ru 発生装置の 種類	拡散ドライヤーの有無	備考	
1	0.030 (0.30 / 10.0)	20	水	457	Ru 等元素放出 挙動試験装置	有	スプレーブース内 滞留時間の影響	
2	0.060 (0.30 / 5.0)							
3	0.10 (0.30 / 3.0)							
4	0.20 (0.30 / 1.5)							
5	0.30 (0.30 / 1.0)							
6	0.030 (0.30 / 10.0)	※				Ru 等元素放出 挙動試験装置	無	同伴蒸気の凝縮の 影響
7	0.10 (0.30 / 3.0)							
8	0.20 (0.30 / 1.5)							
9	0.30 (0.30 / 1.0)							
10	0.030 (0.30 / 10.0)	20	3 mol/L HNO ₃		Ru 気相部移行 試験装置		有	スプレー液組成の 影響
11			3 mol/L NaOH					
12	0.30 (0.30 / 1.0)						水	

スプレー液温度：20°C

※導入ガス：150°C、スプレーブース内温度：20°C

表 3.4-5 試験条件(2/2)

No.	液ガス比 (スプレー液流量 [L/min]/ ガス流量 [L/min])	導入ガス及び スプレーブース内温度 [°C]	スプレー液の 組成	スプレー液のザウター 平均粒子径 [μm]	Ru 発生装置の 種類	拡散ドライヤ ーの有無	備考
1	0.030 (0.30 / 10.0)	20	水	457	Ru 等元素放出 挙動試験装置	有	気液接触面積の影響
13				200			
14				76.9			
15		60		457			スプレー液と導入 ガスの温度差の影響
16				200			
17				76.9			
18		90		457			
19				200			
20				76.9			

スプレー液温度：20℃

(4) 試験方法

1) 模擬廃液試験

スプレー液温度、スプレーブース内壁温度、配管温度、凝縮器温度、ガス吸収液温度、N₂ ガス流量及び排気流量を所定の値にしてから模擬廃液試料の加熱を開始した。N₂ ガス流量及び排気流量は N₂ ガス流量 1.0 L/min の場合を除き 1.5 L/min とした。模擬廃液試料の温度が 100℃に到達するまではバイパスラインでの運転とした。模擬廃液試料の温度が 100℃に到達すると同時にバイパスラインからスプレーブースのラインに切り替えた。ラインの切り替えと同時にスプレー液流量 0.30 L/min でスプレーを開始した。また、スプレーブースに導入する N₂ ガス流量が 1.5 L/min を超える試験条件においては、このときに流量の不足分を拡散ドライヤーとスプレーブースの間から希釈用 N₂ を供給することで補った。スプレーブース内に噴射されたスプレー液をスプレーブースの底からスプレー液回収用ポンプで排出し、スプレー液回収瓶で回収した。回収を開始して 3 分経過後に回収用のラインを切り替え、スプレー液が溜まった回収瓶を新しい回収瓶に交換しスプレー液の回収を続けた。模擬廃液試料の温度が 200℃に到達したら再びバイパスラインに切り替えてスプレーブースへのガスの導入を停止し、同時にスプレーを停止した。

試験終了後、凝縮液及びガス吸収液を回収した。スプレーブース内が乾燥していることを確認してから内壁に設置した SUS 箔を取り外して約 1 cm×2 cm 片に切断し、ポリプロピレン製の瓶にすべての SUS 箔片を入れ、1 mol/L 硝酸 500 mL を瓶に注ぎ 1 日浸漬した。硝酸溶液を試料として取り出し、残りの硝酸溶液と SUS 箔を分け、SUS 箔を超純水 500 mL で 2 度洗浄した。水を切った SUS 箔を 5 g/L ペルオキソ二硫酸カリウム・0.2 mol/L KOH 溶液（以下、ペルオキソ溶液という）500mL に 2 日間浸漬した。スプレーブース内は内部を 1 mol/L HNO₃ で洗浄した。スプレーブースと凝縮器を接続する配管及びスプレーブースとスプレー液回収部を接続する配管は、それぞれ内部を 1 mol/L HNO₃ で洗浄後、ペルオキソ溶液に 2 日間浸漬した。凝縮器は内部を 1 mol/L HNO₃ で洗浄した。スプレー液等の試料に含まれる Ru 等元素の量は ICP-MS で定量した。分析結果から DF を算出した。DF は以下の式により算出した。なお、DF は LPF の逆数である。

$$DF = \frac{\text{スプレーブースに流入した元素量}}{\text{スプレーブースより下流で回収された元素量}} \quad (3.4.4)$$

$$DF = \frac{1}{\text{LPF}} \quad (3.4.5)$$

試験において、スプレー液の液滴のうち、Ru 等元素を吸収した後にガスの流れによってスプレーブース外へ移行するものが存在すると考えられるため、飛沫同伴による移行量を評価した。評価のため、スプレー液に硝酸テルビウム (Tb(NO₃)₃) を添加し、Tb 濃度を 10 ppm とした。Tb の移行量をもって飛沫同伴による移行量を評価した。まず、Tb のスプレ

レーブス内外の量を各試料の定量分析結果からそれぞれ算出し、Tb のスプレーブス外への移行割合 E を算出した。

$$E \equiv \frac{\text{スプレーブス外に移行した Tb 量}}{\text{スプレーブス内の Tb 量} + \text{スプレーブス外に移行した Tb 量}} \quad (3.4.6)$$

次に、難揮発性元素のスプレーブス内外の量をそれぞれ算出した。スプレーブス外へ移行した元素量のうち、元素 k を吸収した飛沫がスプレーブス外へ移行したことによる量 m_k^{ent} [g] は以下の式により算出した。

$$m_k^{ent} = E \times (\text{スプレーブス内の元素 } k \text{ の量} + \text{スプレーブス外に移行した元素 } k \text{ の量}) \quad (3.4.7)$$

難揮発性元素を吸収した飛沫のスプレーブス外への移行量とスプレーブス外への移行量全体を比較することで評価を行った。スプレー液が NaOH 溶液の場合、Tb を添加すると Tb(OH)₃ の沈殿が生成されることが予想されるため、Na の量を評価に使用した。全試験において、飛沫同伴による難揮発性元素のスプレーブス外への移行量とスプレーブス外への移行量全体の比は $10^{-5} \sim 10^{-4}$ に相当し、今回の試験条件においては難揮発性元素を吸収した飛沫がスプレーブス外へ移行したことによる影響は非常に小さいといえる。

なお、試験において RuO₄ が RuO₂ に分解している可能性が考えられるため、ペルオキシ溶液に浸漬することで RuO₂ の溶解を行い、浸漬後のペルオキシ溶液中 Ru 量から RuO₂ 量のデータを得た。RuO₂ の生成量はスプレーブスに導入した Ru 量全量の 0.1～15% であることを確認した。RuO₂ 生成量に対して、スプレーブス内滞留時間等の試験パラメータの影響は見られなかった。

2) 気体状 Ru 試験

気体状 RuO₄ 発生器に固体の RuO₄ を入れて装置に接続し、気体状 RuO₄ 発生器を -10℃、蒸気発生器、混合器及び配管温度を 150℃、スプレー液温度及びスプレーブス内壁温度を 20℃ にした。N₂ を 0.1 L/min で気体状 RuO₄ 発生器に送り、気体状 RuO₄ を含むガスを 0.1 mol/L NaOH 溶液 300 mL で 10 分間吸収させた。気体状 RuO₄ の吸収は 2 回行い、気体状 Ru 発生速度確認用の試料とした。蒸気発生器に N₂ を 0.1 L/min、8.2 mol/L HNO₃ 溶液を 19.4 μL/min で供給し、発生した硝酸蒸気、気体状 RuO₄ 及び N₂ 0.8 L/min を混合器で混合した。混合したガスを 0.1 mol/L NaOH 溶液 300 mL で吸収し、途中の配管での黒色沈着及び薄い赤色の凝縮液が生成されることで、硝酸蒸気と混合した気体状 RuO₄ を発生できていることを確認してから、気体状 Ru をスプレーブスに導入した。同時にスプレー液流量 0.30 L/min でスプレー液の供給を開始した。スプレーブス内に噴射されたスプレー液をスプレーブスの底から排出し、スプレー液回収部で回収した。3.4.5(4) 1) と同様に 3 分

間でスプレー液回収用のラインを切り替えてスプレー液の回収を続けた。気体状 Ru をスプレーブースへ 30 分間導入した後、N₂のみを 1.0 L/min で供給しスプレーブース内の気体状 Ru をスプレーブースの外へ追い出した。N₂による気体状 Ru の追い出しを 27 分間行い、N₂の供給を停止すると同時にスプレーも停止した。

スプレーブース内壁に設置した SUS 箔、スプレーブース内、スプレーブースと凝縮器を接続する配管、スプレーブースとスプレー液回収部を接続する配管、凝縮器及びガス吸収液については 3.4.5(4) 1)と同様の処理を行った。スプレー液等の試料に含まれる Ru 等元素の量は ICP-MS で定量した。分析結果から DF を算出した。3.4.5(4) 1)と同様に飛沫同伴による移行量を評価したところ、飛沫同伴による難揮発性元素のスプレーブース外への移行量とスプレーブース外への移行量全体の比は 10^{-4} 程度であり、今回の試験条件においては飛沫同伴による影響は非常に小さいといえる。なお、3.4.5(4) 1)と同様に RuO₂の生成量を確認したところ、RuO₂の生成量はスプレーブースに導入した Ru 量全量の 24%であった。

(5) 試験結果

1) スプレーブース内滞留時間の影響

図 3.4-10 に Ru 及び Nd の DF をスプレーブース内滞留時間に対してプロットした図を示す。これらはすべて拡散ドライヤーを使用した試験から得られた結果である。スプレーブース内滞留時間は 3.4.2(1)で述べた有効体積 $1.83 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ を各試験での N₂ガス流量で割ることで得た。

Ru の DF は滞留時間 12 分において約 100 まで増加し、滞留時間 18 分では約 8 まで低下した。一方、Nd の DF は滞留時間 6 分において約 50 まで増加し頭打ちとなった。ガス流速が早くなるとスプレーブース内での流動が激しくなり、その結果、ガス吸収に係る境膜の厚さが薄くなることで物質移動速度が増加することが考えられる。このことにより滞留時間が短くなると DF が向上する傾向が生じるものと推定される。一方で、ガス流速がさらに大きくなると供給ガスとスプレー液滴間の気液接触時間が短くなるため、Ru の吸収効率が低下することが予想される。これは、スプレーによる洗浄集塵の効果によって除去され则认为られる Nd についても、同様の傾向が表れていることとも矛盾しない。この吸収効率の低下によって、ガス流速の増加による物質移動速度の増加の効果が相殺されるため、DF は極大値を示したものと考えている。一方、Nd に関しては、ある程度の滞留時間で慣性衝突やさえぎりによるエアロゾル捕集はほぼ終わり、慣性衝突やさえぎりによって捕集されない小さいエアロゾルが残ることによって DF が頭打ちになったものと推定される。

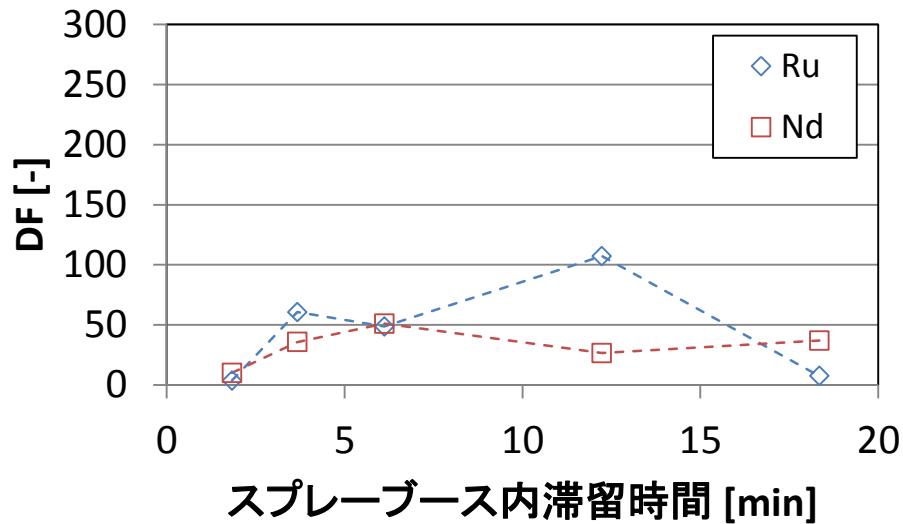


図 3.4-10 Ru 及び Nd の DF に対するスプレーブース内滞留時間の影響 (No.1~5)

一方、Ru はガス吸収により気相から除去されたと考えられるため、得られた Ru の DF から HTU を計算し、データの整理を行うことにした。スプレー塔などの微分接触装置での物質移動について以下の関係式がある^{3.4-12}。HTU とは移動単位高さであり、装置のガス除去効率を表す数値であり、この数値が小さいほど、装置のガス除去効率が高いことを意味する。

$$Z = H_{OG} N_{OG} \quad (3.4.8)$$

Z [m] は気液接触部の高さであって、ここでは 3.4.2(1) のとおり 0.54 m とした。 N_{OG} [-] は移動単位数 (Number of transfer unit : NTU)、 H_{OG} [m] は HTU である。模擬廃液試験では、気体状 Ru の発生量は時間的に大きく変化するものの N_2 がスプレーブースに導入されるガスの主成分であるため、気相中における気体状 Ru のモル分率は非常に小さく、被吸収ガスが希薄な系であるといえる。この試験では以下の近似が成り立つ^{3.4-3}。

$$N_{OG} = \ln \left(\frac{y_1}{y_2} \right) \quad (3.4.9)$$

y_1 [-] はガス入口、 y_2 [-] はガス出口における気体状 Ru のモル分率である。模擬廃液試験中、ガス吸収効率がスプレー中どの時間であっても一定と仮定すると、 y_1 [-] と y_2 [-] の比と DF の関係式が得られる。

$$DF = \frac{y_1}{y_2} \quad (3.4.10)$$

これらの式を整理すると、 H_{OG} は Z 及び DF から得られる。

$$H_{OG} = \frac{Z}{\ln(DF)} \quad (3.4.11)$$

この式に従い HTU について計算した。HTU に対するガス流量の影響を図 3.4-11 に示す。(3.4.11)式のとおり、HTU は $\ln(DF)$ の逆数に比例するため、ガス流量 10 L/min 及び 1.0 L/min における HTU の増加は図 3.4-10 のスプレーブース内滞留時間 1.8 分及び 18 分における DF の低下と等しい。

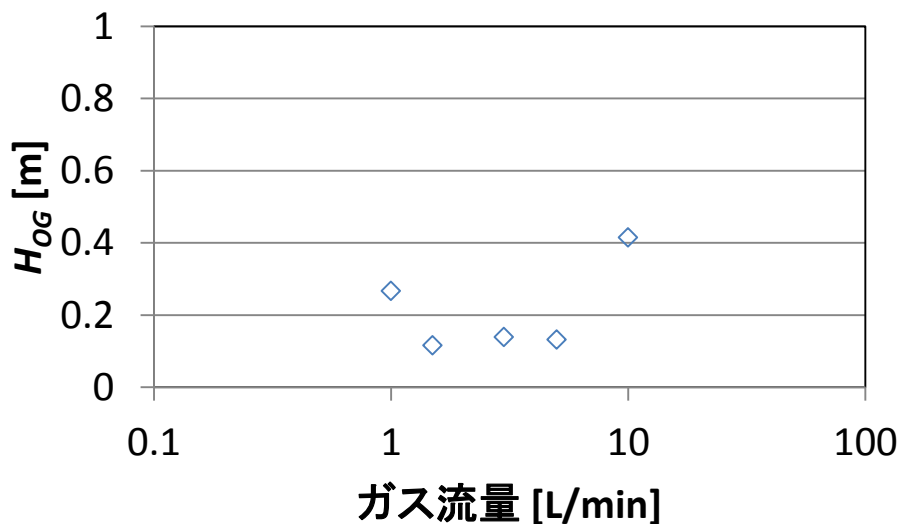


図 3.4-11 HTU に対するガス流量の影響 (No.1～5)

2) 同伴蒸気の凝縮による影響

拡散ドライヤーを使用しない試験 (No.6～9) で得られた Ru 及び Nd の DF をスプレーブース内滞留時間に対してプロットしたグラフを図 3.4-12 に示す。図中には図 3.4-10 のデータも併せて示す。図 3.4-12 から Ru 及び Nd の DF は同伴蒸気の凝縮が起きる場合に両方とも大となることが明らかになった。No.6～9 では、同伴蒸気を含む 150℃のガスが 20℃のスプレーブースに導入されるため、同伴蒸気の凝縮が起こる。 Ru 等元素がスプレー液に吸収されるだけでなく、凝縮液にも捕集されるために DF が増加したと考えられる。特に Ru の DF は、滞留時間の増加に伴って極大値を有する凸形となった。この傾向となった理由は、3.4.5(5)1)で述べたように、気液接触時間とガス流速の増加に伴う物質移動速度の増

減が影響したものと考えている。

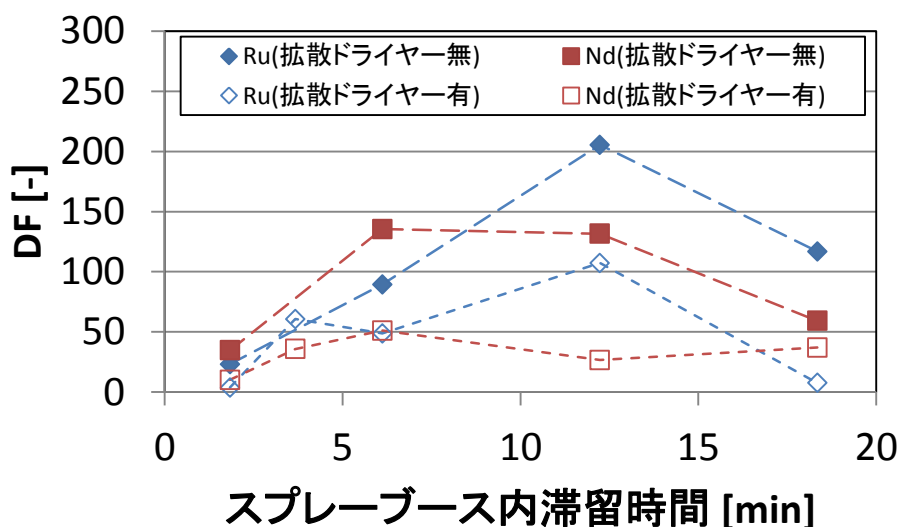


図 3.4-12 Ru 及び Nd の DF に対する同伴蒸気凝縮の影響 (No.1～9)

3.4.5(5)1)と同様に No.6～9 の HTU について計算した結果を図 3.4-13 に示す。比較のため図 3.4-13 には、図 3.4-11 の結果も重ねて示した。3.4.5(5)1)と同様に、 N_2 ガス流量とともに HTU は若干増加する。 N_2 ガス流量が 10 L/min の場合、3.4.5(5)1)とは異なり、HTU の急激な増加が見られない。同伴蒸気の凝縮が起き、除去効率が向上したためと考えられる。また、ガス流量が大きい場合において HTU の差が大きく、ガス流量が小さくなると概ね HTU の差は小さくなる傾向がみられた。これは、同伴蒸気の凝縮による気体状 Ru の除去効果は滞留時間が短い場合に効果的であり、滞留時間が長くなるほど凝縮が起きない場合でも除去効率が同伴蒸気の凝縮が起きる場合に近づくためであると考えられる。

なお、気体状 Ru の発生装置以外 No.9 と同様の試験条件であるため、気体状 Ru 試験 (No.12) の結果も図 3.4-13 に示す。No.9 とほぼ同様の値が得られたため、発生器による差異はほぼないと考えられる。

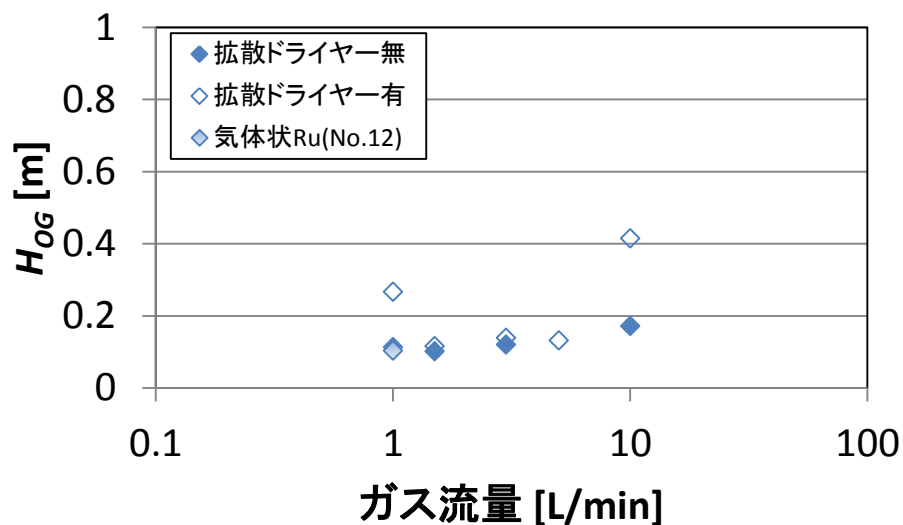


図 3.4-13 HTU に対する同伴蒸気凝縮の影響 (No.1~9, 12)

3) スプレー液の組成の影響

図 3.4-14 に水 (No.1)、3 mol/L HNO_3 (No.10) 及び 3 mol/L NaOH (No.11) をスプレー液として使用した試験における各元素の DF を示す。Ru の DF はスプレー液が 3 mol/L HNO_3 及び 3 mol/L NaOH の場合において約 100 に増加した。 HNO_3 の場合は硝酸ニトロシルルテニウム ($\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}$) ($1 \leq x \leq 3$)、 NaOH の場合は RuO_4^- 又は RuO_4^{2-} を生成する化学反応が起きたために水の場合よりも DF が増加したと考えられる。式 3.4-11 を使用して H_{OG} を算出したところ、 HNO_3 の場合に 0.12 m、 NaOH の場合に 0.11 m となった。図 3.4-15 に 3.4.4.1 及び 3.4.4.2 の HTU と併せて示す。水の場合の 0.41 m に比べ、酸及びアルカリにより HTU が大きく低下した。

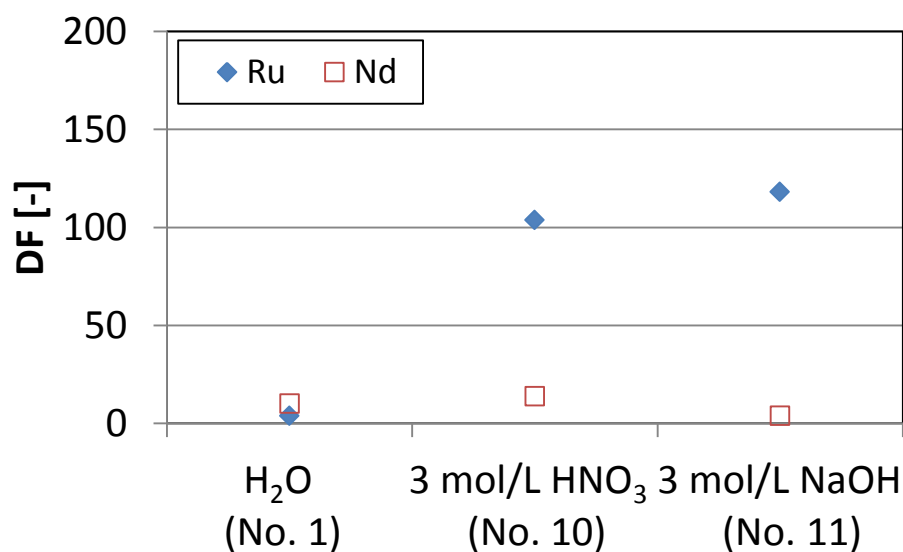


図 3.4-14 Ru 及び Nd の DF に対するスプレー液組成の影響 (No.1, 10, 11)

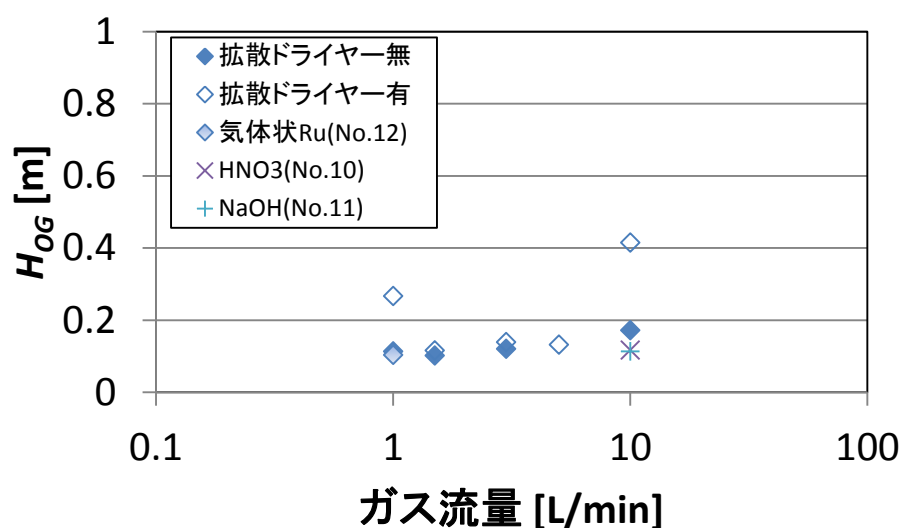


図 3.4-15 HTU に対するスプレー液組成の影響 (No.1~12)

一方、難揮発性元素の DF はスプレー液が NaOH の場合に低下した。NaOH と $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ の場合に考えられる化学反応は、水酸化物沈殿 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ の生成が考えられる。 CO_2 に対し石灰水をスプレーした場合、 CaCO_3 沈殿の生成が CO_2 吸収の妨害をすることが谷口らにより報告されており^{3.4-13)}、被吸収成分が気体ではなくエアロゾルではあるものの、沈殿生成による吸収妨害の可能性が示唆される結果を得たことから、スプレー液と被吸収成分の反応により沈殿生成の可能性がある元素の DF が低下する可能性が示唆された。

4) スプレー液とガスの接触面積の影響

図 3.4-16 にザウター平均粒子径に対して各元素の DF をプロットしたグラフを示す。Ru の DF はスプレー液のザウター平均粒子径が小さくなるにつれて約 20 に増加した。(3.4.11) 式を使用して HTU を算出した結果を図 3.4-17 に示す。スプレー液のザウター平均粒子径の減少に伴い HTU が小さくなることが確認されたことから、Ru の DF の増加は単位体積当りの気液接触面積が大きくなったためであるといえる。

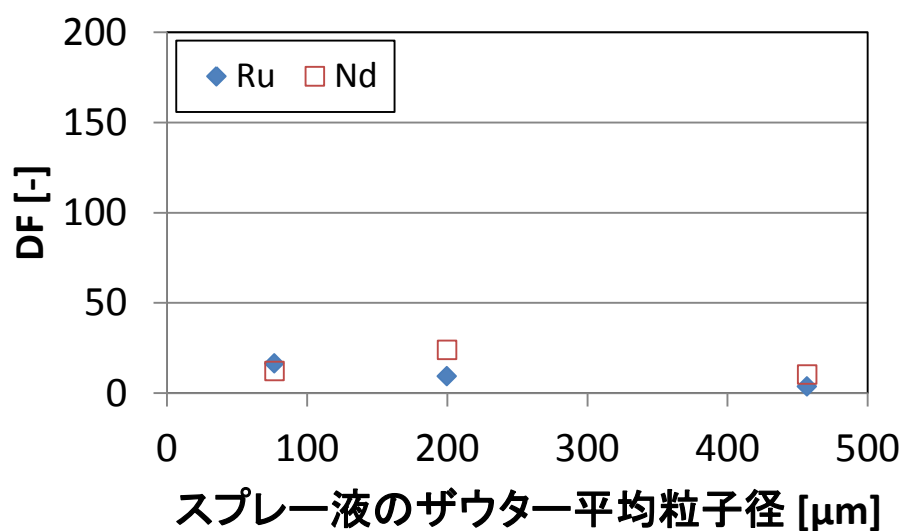


図 3.4-16 Ru 及び Nd の DF に対するザウター平均粒子径の影響 (No.1, 13, 14)

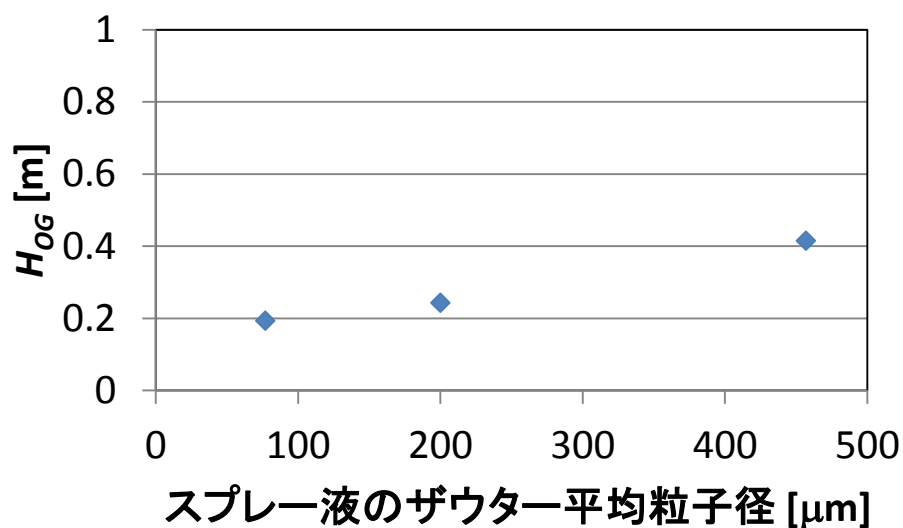


図 3.4-17 HTU に対する気液接触面積の影響 (No.1, 13, 14)

一方、Nd の DF はスプレー液のザウター平均粒子径が 200 μm の場合においてそれぞれ最大値 24 及び 35 となった。Cheng のスプレーによる洗浄集塵の研究^{3,4,9)}によると、液滴とエアロゾルの衝突において、衝突効率が最大となるスプレー液粒子径が存在し、その値はスプレーで除去する対象のエアロゾル粒子径及びエアロゾルを同伴しているガスの流速により異なることが示されている。本試験の試験条件においてはスプレー液のザウター平均粒子径約 200 μm で衝突効率が最大になったと考えられる。

5) スプレー液とガスの温度差の影響

スプレー液のザウター平均粒子径ごとに Ru 等元素の DF を整理した。図 3.4-18、19 及び 20 はそれぞれスプレー液のザウター平均粒子径 457、200 及び 76.9 μm の結果を示す。ザウター平均粒子径 457 μm 及び 200 μm の場合において、Ru の DF はガスの温度が高くなるほど大きくなる傾向が見られた。但し、ザウター平均粒子径 76.9 μm の場合、ガス温度 60°C で最大となった。ガス温度が高くなるほど DF が大きくなるのは、スプレー液滴表面から水が蒸発し、液滴径が小さくなり気液接触面積が大きくなるためではないかと考えられる。また、スプレーブース内で接触するガス温度が高くなり、それに伴い液温度が高くなるため、各相中での拡散係数が増加することで物質移動係数が大きくなったことも原因として考えられる。76.9 μm の場合において 60°C で DF が最大となったのは、90°C ではスプレー液滴自体が蒸発消滅しやすくなり、結果として気液接触面積が減少したため、DF が 60°C の場合より増加しなかったと考えられる。

一方、Nd の DF は 457 μm の場合においてガス温度の上昇に伴い若干増加した。原因として、スプレー液滴の蒸発により液滴径が小さくなり 200 μm に近づいたため、捕集効率が高まったと考えられる。200 μm の場合、Nd の DF はガス温度の上昇に伴い若干減少した。原因として、スプレー液滴の蒸発により液滴径が 200 μm より小さくなり、捕集効率が低下したと考えられる。76.9 μm の場合、ガス温度の上昇に伴い若干増加した。スプレー液滴の蒸発により液滴径が 76.9 μm より小さくなると考えると、図 3.4-16 から DF はさらに低下すると予想される。そのため、DF が増加した原因は、1 μm 以下のエアロゾルが熱泳動により捕集されたためと考えられる^{3,4,9)}。

(3.4.11)式を使用して算出した H_{OG} を図 3.4-21 に示す。ザウター平均粒子径 457 μm の場合、ガス温度が高くなるにつれて HTU が小さくなる傾向が見られた。ザウター平均粒子径 200 μm 及び 76.9 μm の場合、HTU はガス温度 60°C でそれぞれ最小値 0.18 及び 0.10 m となった。

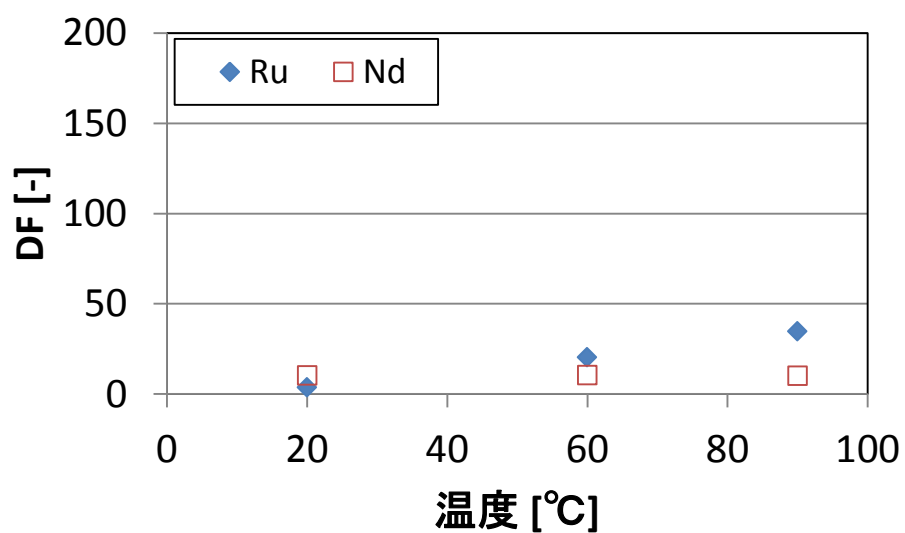


図 3.4-18 Ru 及び Nd の DF に対するガス温度の影響
(スプレー液のザウター平均粒子径 457 μm) (No.1, 15, 18)

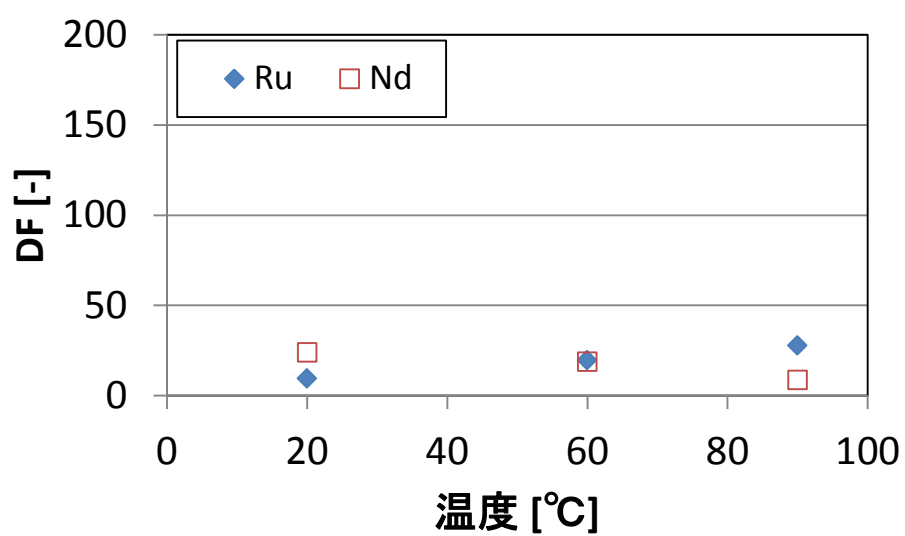


図 3.4-19 Ru 及び Nd の DF に対するガス温度の影響
(スプレー液のザウター平均粒子径 200 μm) (No.13, 16, 19)

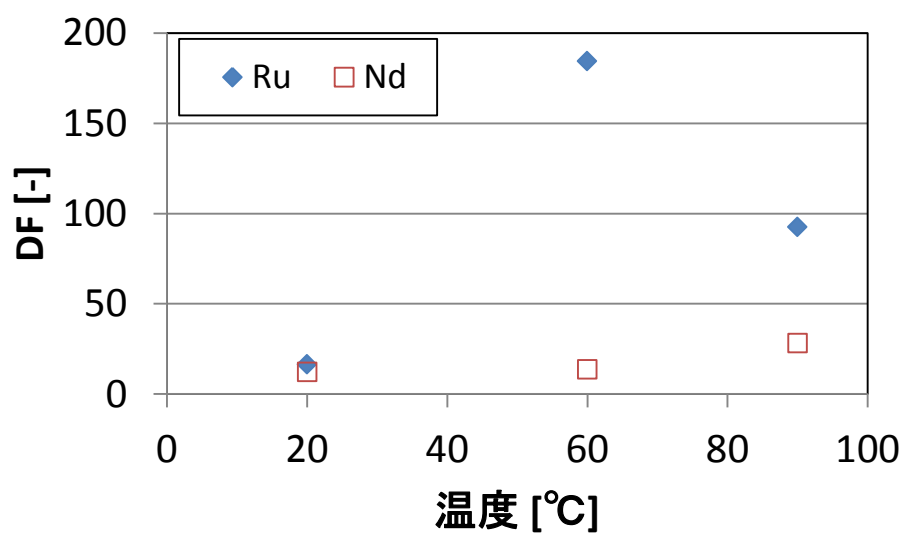


図 3.4-20 Ru 及び Nd の DF に対するガス温度の影響
(スプレー液のザウター平均粒子径 76.9 μm) (No.14, 17, 20)

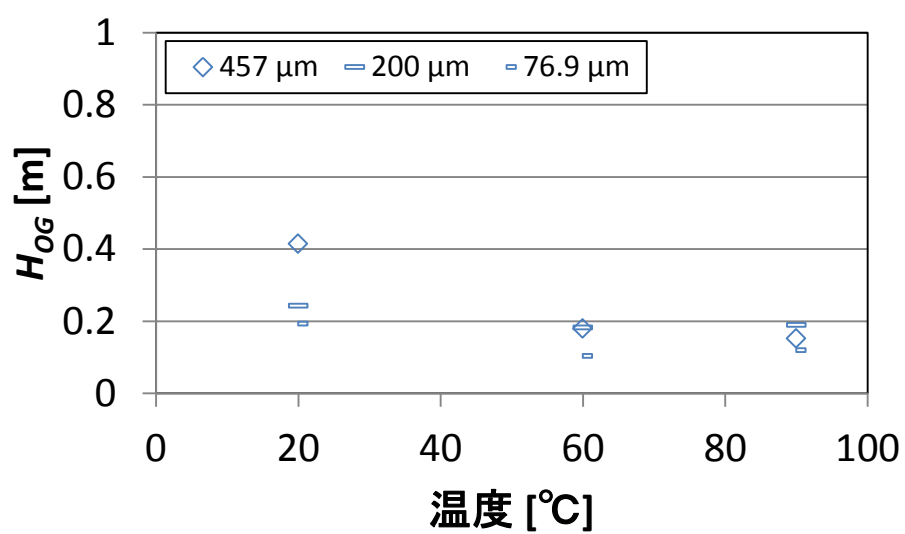


図 3.4-21 HTU に対するガス温度の影響 (No.1, 13~20)

3.4.6. 参考文献

3.4-1) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ, 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書」 (2014).

3.4-2) P. W. Cains *et al.*, *Absorption of Volatile Ruthenium*, AERE-R 13197, (1988).

- 3.4-3) 核燃料サイクル開発機構, 「洗浄塔によるルテニウム除去特性試験 (技術報告)」, JNC TN9410 2002-014, (2002).
- 3.4-4) L. Cheng, “Collection of Airborne Dust by Water Sprays”, *Ind. Eng Chem. Process Des. Develop.*, **12**[3], 221-225 (1973).
- 3.4-5) H. F. Johnstone *et al.*, “Gas Absorption and Aerosol Collection in a Venturi Atomizer”, *Ind. Eng Chem.*, **46**[8], 1601-1608 (1954).
- 3.4-6) 上岡豊 他, 「スプレータワの集じん性能に関する理論的考察」, 山口大学工学部研究報告, **15**[1], 133-136 (1965).
- 3.4-7) 石神 努 他, 「炉心溶融事故時 FP 移行挙動解析コード ART の使用手引」, JAERI-M 88-093 (1988).
- 3.4-8) A. K. Postuma *et al.*, *Models for Predicting the Removal of Airborne Contaminants by Reactor Containment Sprays*, BNWL-B-417, (1975).
- 3.4-9) 高橋 幹二, 「応用エアロゾル学」, 養賢堂 (1984).
- 3.4-10) T. Kodama *et al.*, “Study on the Behavior of Radiolytically Produced Hydrogen in a High-level Liquid Waste Tank of a Reprocessing Plant: Hydrogen Consumption Reaction Catalyzed by Pd Ions in the Simulated Solution”, *Nuclear Technology*, **172**, 77-87 (2010).
- 3.4-11) 日本原子力研究開発機構, 「平成 27 年度原子力施設等防災対策等委託費 (再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等) 事業事業報告書」 (2016).
- 3.4-12) 恩田 格三郎 他, 「ガス吸収」, 化学工業社 (1972).
- 3.4-13) 谷口 泉 他, 「石灰水のスプレーによる二酸化炭素の吸収」, 石油学会誌, **41**[3], 227-231 (1998).

3.5. 本章のまとめ

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

- ・気体状 Ru 化合物及び硝酸含有水蒸気の混合ガスを一定速度で供給可能な実験装置である「Ru 気相部移行試験装置」を用い、温度管理された反応管へ気体状 Ru および硝酸含有水蒸気の混合ガスを供給することで、蒸気凝縮を生じさせ、それに伴う気体状 Ru 化合物の LPF の変化を評価した。試験結果から、気体状 Ru に共存する硝酸含有水蒸気の蒸気凝縮は、Ru の移行距離に大きな影響を与えることが示された。蒸気の凝縮速度が大であるほど Ru の LPF は低減される傾向が示された一方、蒸気供給速度が極めて大である場合には気液（気体状 Ru と凝縮液）の接触時間（移行経路内滞留時間）が短くなることで、経路内の Ru の捕集割合が減少する結果も得られた。また試験結果から硝酸含有水蒸気中の硝酸濃度が Ru の LPF に影響を与えることが示唆され、凝縮液中の Ru の化学形がニトロシルルテニウムであることから、RuO₄ の液相への移行は溶解では無く化学吸収が主なものであることが示された。これらの観測結果から、気体状 Ru は蒸気凝縮により生成した凝縮液（ミストを含む）に対し化学吸収されることで、液相へ移行しているものと考えられる。

- ・MELCOR による解析あるいは実験条件の制約等で解析が困難なケースを除いた 6 ケースの実験での実験装置内の熱流動解析を実施し、Ru の凝縮液への移行挙動に影響すると考えられる硝酸及び水の混合蒸気の温度、流量、凝縮開始時刻等の情報を得た。実験データの整理として凝縮液中の Ru 量の変化と凝縮液量との相関の定量的な分析を実施し、Ru の液相への移行は硝酸及び水の混合蒸気の凝縮に随伴した移行が支配的であることを定量的に示した。また、反応管内の代表温度として実験を通しての時間平均を用いてデータ整理を試みたが、Ru 移行速度と蒸気の平均温度との間には明確な相関は見られなかった。

- ・廃液の沸騰・蒸発乾固時における影響緩和対策の一つとして想定されるスプレーによる放出抑制効果を定量的に確認するため、気相中に存在する Ru 等元素に対して直接スプレー液を噴き付け、放出抑制効果に影響があると考えられるパラメータについて Ru 等元素の除去への影響を調査した。スプレーブース内における滞留時間の影響を調べたところ、気体状 Ru の DF は滞留時間の増加に伴い増加し、ある程度の滞留時間を超えると低下する傾向が見られた。一方、エアロゾル状難揮発性元素の DF は滞留時間の増加に伴い増加し、ある程度の滞留時間で頭打ちとなる傾向が見られた。同伴蒸気の凝縮による効果については、

Ru 等元素の DF は同伴蒸気の凝縮が起きる場合に大となることが明らかになった。また、スプレー液の組成の影響を調べたところ、Ru の DF は硝酸溶液及び水酸化ナトリウム溶液のスプレーにより増加することを確認した。一方、難揮発性元素の DF は水酸化ナトリウム溶液のスプレーにより低下する可能性が示唆される結果を得た。気液接触面積の影響を調べたところ、気液接触面積が大きい場合に Ru の DF が増加し、一方で難揮発性元素の DF は、本試験条件ではスプレー液のザウター平均粒子径 $200\ \mu\text{m}$ のとき最大となった。導入ガス温度とスプレー液の温度差の影響を調べたところ、Ru の DF は概ねガス温度の上昇に伴い増加した。一方、難揮発性元素の DF はスプレー液のザウター平均粒子径によってガス温度の上昇に伴い若干増加する場合と減少する場合があることが明らかになった。Ru の DF から HTU を算出しデータを整理し、各パラメータを変えることで HTU が増減することが確認できた。

4. 外部専門家のレビュー

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

表 4-1 再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会の委員構成

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

今年度は同専門部会を 3 回開催し、主にそれぞれ以下のような講評を得た。

① 第 4 回再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会

- ・開催日時：平成 28 年 7 月 8 日（金）10:00～12:30
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第 5 会議室
- ・主な講評：
 - ・気相中における気体状 Ru の化学形変化挙動の把握のための試験に関して、期待される成果と試験条件の関係を再度よく確認すること。
 - ・気体状 Ru 等の蒸気凝縮に伴う移行挙動の把握のための試験データの解析は、実験のように Ru に対する硝酸含有水蒸気の割合が大きな条件が想定される場合には、重要なアプローチである。
 - ・Ru 等元素のスプレーに伴う移行挙動の把握のための試験に関して、希硝酸中での Ru の安定についても実験結果の考察を行う際に念頭において進めてほしい。

② 第5回再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会

・開催日時：平成28年11月4日（金）10:00～12:30

・場所：原子力機構 東京事務所 第5会議室

・主な講評：

- ・気相中における気体状 Ru の化学形変化挙動の把握のための試験に関して、全体的にコントロールされた条件下で試験が計画されており、基本的な情報を押さえれば重要な知見が得られるものとする。
- ・気体状 Ru 等の蒸気凝縮に伴う移行挙動の把握のための試験に関して、大変興味深い試験結果が得られており、貴重な情報であるとする。複雑な気相条件となっていると考えられるため、データを解釈するためには、滞留時間や反応管内流速、ガスの体積などについて整理することが重要ではないか。

③ 第6回再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会

・開催日時：平成29年1月31日（火）10:00～12:30

・場所：原子力機構 東京事務所 第5会議室

・主な講評：

- ・気相中における気体状 Ru の化学形変化挙動の把握のための試験に関して、Ru があつたほうが NO_2 の生成が大きいという実験事実をきちっと説明することが重要ではないか。
- ・気体状 Ru 等の蒸気凝縮に伴う移行挙動の把握のための試験に関して、凝縮液中の Ru の化学形の経時変化を検討することも重要ではないか。
- ・Ru 気相部移行試験装置内の熱流動解析に関して、MELCOR を適用する上での制約条件（蒸気凝縮に伴うプール水の生成、水と HNO_3 溶液での界面張力が違いなど）についても検討することが必要ではないか。

5. まとめ

高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでの過程で発生が想定される気体状 Ru 等の移行挙動に係る試験データを取得し、再処理施設のリスク評価に係る技術的知見を整備することを目的として、気体状 Ru の化学形変化挙動の把握を目的とした Ru 気相反応試験、蒸気凝縮に伴う気体状 Ru の移行挙動の把握を目的とした凝縮試験及びスプレーによる気体状 Ru 及び難揮発性元素エアロゾルの放出抑制効果の把握を目的としたスプレー試験を実施した。

① 気相中における気体状 Ru の化学形変化挙動の把握（2 章参照）

気相雰囲気組成及び装置内温度を一定条件下で制御可能な回分式反応装置である Ru 気相反応試験装置を用いて、廃液の沸騰晩期から蒸発乾固に至るまでに想定される条件下での気相雰囲気組成、装置内温度、装置内滞留時間等を変化させることで、気相中での気体状 Ru 化合物の化学形変化に関する試験データを得た。その結果、いずれの試験においても RuO_4 の顕著な減少は観測されず、その殆どが気相中に保持されることがわかった。また、 RuO_4 の減少速度 (mol/min) は試験条件によらずほぼ一定の値を示したことから、反応容器の表面が RuO_4 の分解反応に寄与していることが示唆される結果となった。さらに、気相中で気体状 RuO_4 が見かけ上安定に存在することを説明するためのモデルを、気相中での NO_2 量の経時変化に係る知見を踏まえて考察することができた。

② 気体状 Ru の蒸気凝縮に伴う移行挙動の把握（3.2 節及び 3.3 節参照）

気体状 Ru 化合物及び硝酸含有水蒸気の混合ガスを一定速度で供給可能な実験装置である「Ru 気相部移行試験装置」を用い、温度管理された反応管へ気体状 Ru および硝酸含有水蒸気の混合ガスを供給することで、蒸気凝縮を生じさせ、それに伴う気体状 Ru 化合物の LPF の変化を評価した。その結果、蒸気の凝縮速度が大きいほど Ru の LPF は小さくなる（すなわち反応管内で閉じ込められる傾向が大きくなる）こと、一方で蒸気供給速度が極めて大きい場合には気液（気体状 Ru と凝縮液）の接触時間が短くなることにより反応管内での Ru の捕集割合が減少する結果が得られるなど、硝酸含有水蒸気の蒸気凝縮は Ru の移行距離に大きな影響を与えることを確認することができた。また、硝酸含有水蒸気中の硝酸濃度が Ru の LPF に影響を与えることや RuO_4 の液相への移行は溶解ではなく化学吸収が主であり、気体状 Ru は蒸気凝縮により生成した凝縮液（ミストを含む）に対し化学吸収されることで液相へ移行している可能性を示唆することができた。

さらに、MELCOR を用いて実験装置内の熱流動解析を実施し、Ru の凝縮液への移行挙動に影響すると考えられる硝酸及び水の混合蒸気の温度、流量、凝縮開始時刻等の情報を得た。凝縮液中の Ru 量の変化と凝縮液量との相関の定量的な分析を実施し、Ru の液相への移行は硝酸及び水の混合蒸気の凝縮に随伴した移行が支配的であることを定量的に示した。また、反応管内の代表温度として実験を通しての時間平均を用いてデータ整理を試みたが、Ru 移行速度と蒸気の平

均温度との間には明確な相関は見られなかった。

③ 気体状 Ru 及び難揮発性元素のスプレーに伴う移行挙動の把握 (3.4 節参照)

廃液の沸騰・蒸発乾固時における影響緩和対策の一つとして想定されるスプレーによる放出抑制効果を定量的に確認するため、気相中に存在する Ru 等元素に対して直接スプレー液を噴き付け、放出抑制効果に影響があると考えられるパラメータについて Ru 等元素の除去への影響を調査した。スプレーブース内における滞留時間の影響を調べたところ、気体状 Ru の DF は滞留時間の増加に伴い増加し、ある程度の滞留時間を超えると低下する傾向が見られた。一方、エアロゾル状難揮発性元素の DF は滞留時間の増加に伴い増加し、ある程度の滞留時間で頭打ちとなる傾向が見られた。同伴蒸気の凝縮による効果については、Ru 等元素の DF は同伴蒸気の凝縮が起きる場合に大となることが明らかになった。また、スプレー液の組成の影響を調べたところ、Ru の DF は硝酸溶液及び水酸化ナトリウム溶液のスプレーにより増加することを確認した。一方、難揮発性元素の DF は水酸化ナトリウム溶液のスプレーにより低下する可能性が示唆される結果を得た。気液接触面積の影響を調べたところ、気液接触面積が大きい場合に Ru の DF が増加し、一方で難揮発性元素の DF はスプレー液のザウター平均粒子径 200 μm のとき最大となることが明らかになった。導入ガス温度とスプレー液の温度差の影響を調べたところ、Ru の DF は概ねガス温度の上昇に伴い増加した。一方、難揮発性元素の DF はスプレー液のザウター平均粒子径によってガス温度の上昇に伴い若干増加する場合と減少する場合があることが明らかになった。Ru の DF から HTU を算出しデータを整理し、各パラメータを変えることで HTU が増減することが確認できた。