

平成 30 年度原子力規制庁委託成果報告書

再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る
試験等

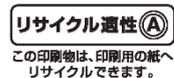
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

平成 31 年 3 月

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

本報告書に関する問合せは、原子力規制庁までお願いします。

この印刷物は再生紙を使用しています



目 次

目 次	i
表リスト	iv
図リスト	v
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
参考文献	1-3
2. NO _x が共存した際の気体状 Ru の熱分解反応等の把握	2-1
2.1. 概要	2-1
2.2. 試験	2-2
2.2.1. 試験条件の設定	2-2
2.2.1.1. Ru 気相反応試験	2-2
2.2.2. 試験装置	2-3
2.2.2.1. Ru 気相反応試験	2-3
2.2.3. 試験方法	2-4
2.2.3.1. Ru 気相反応試験	2-4
2.2.4. 試験データの解析方法	2-4
2.3. 試験結果	2-6
2.3.1. 試験 1(120 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O = 1:1:500)	2-6
2.3.2. 試験 2(120 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O = 1:0.1:500)	2-8
2.3.3. 試験 3(120 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O = 1:0:500)	2-10
2.3.4. 試験 4(120 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ = 1:0.1:500:100)	2-12
2.3.5. 試験 5(120 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ = 1:0.1:500:10)	2-14
2.3.6. 試験 6(120 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ = 1:0.1:500:7.5)	2-16
2.3.7. 試験 7(120 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:0.1:500:7.5:100)	2-18
2.3.8. 試験 8(120 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:0.1:500:7.5:10)	2-20
2.3.9. 試験 9(120 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:0.1:500:7.5:1)	2-22
2.3.10. 試験 10(90 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O = 1:0.1:500)	2-24
2.3.11. 試験 11(60 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O = 1:0.1:500)	2-26
2.4. 考察	2-28
2.4.1. HNO ₃ 当量と Ru 分解挙動の関係 (試験 1, 2, 3 比較)	2-28
2.4.2. NO ₂ 当量と Ru 分解挙動の関係 (試験 2, 5, 6 比較)	2-29
2.4.3. NO 当量と Ru 分解挙動の関係 (試験 6, 7, 8, 9 比較)	2-30

2.4.4.	試験温度と Ru 分解挙動の関係 (試験 2, 10, 11 比較)	2-31
2.4.5.	RuO ₄ 分解速度定数の比較	2-31
2.5.	本章の総括	2-33
2.6.	参考文献	2-33
.....		
3.	気体状 Ru 化合物に由来した Ru エアロゾルの生成挙動の実験的評価	3-1
3.1.	概要	3-1
3.2.	試験	3-1
3.2.1.	試験条件の設定	3-1
3.2.2.	試験装置	3-2
3.2.3.	試験方法	3-3
3.3.	試験結果	3-6
3.3.1.	試験 1 (120°C, 反応管 60 cm)	3-6
3.3.2.	試験 2 (120°C, 反応管 120 cm)	3-9
3.3.3.	試験 3 (120°C, 反応管 180 cm)	3-12
3.3.4.	試験 4 (90°C, 反応管 180 cm)	3-15
3.3.5.	試験 5 (60°C, 反応管 180 cm)	3-18
3.4.	考察	3-21
3.4.1.	エアロゾルの生成と移行	3-21
3.4.2.	沈着物およびエアロゾルの化学形	3-22
3.4.3.	反応機構	3-22
3.4.4.	滞留時間の違いによるエアロゾル生成挙動の変化	3-23
3.4.5.	温度の違いによるエアロゾル生成挙動の変化	3-24
3.5.	本章の総括	3-25
3.6.	参考文献	3-25
4.	蒸気凝縮時の気体状 Ru の液相への移行挙動の把握	4-1
4.1.	概要	4-1
4.2.	試験	4-1
4.2.1.	試験条件の設定	4-1
4.2.2.	試験装置	4-5
4.2.3.	試験方法	4-7
4.3.	試験結果	4-11
4.3.1.	Ru 気液接触試験	4-11
4.3.2.	Ru 気相部移行試験	4-13
4.4.	考察	4-17
4.4.1.	HNO ₃ が RuO ₄ の液相への移行に与える影響	4-17

4.4.2.	重硝酸が RuO ₄ の液相への移行に与える影響	4-17
4.4.3.	蒸発乾固事故時に Ru の移行挙動に NO ₂ が与える影響	4-17
4.5.	本章の総括	4-18
4.6.	参考文献	4-18
5.	硝酸-水混合蒸気の凝縮時での気体状 Ru の移行挙動に及ぼす	
	NO _x の影響解明に係る実験のデータ整理	5-1
5.1	概要	5-1
5.2	解析対象とする化学反応	5-1
5.2.1.	気相部での化学反応及び反応速度	5-1
5.2.2.	液相部での化学反応及び反応速度	5-2
5.3	気液間の物質移行	5-3
5.4	解析対象化学種の濃度の経時変化の模擬	5-4
5.4.1.	気相部の微分方程式群	5-4
5.4.2.	液相部の微分方程式群	5-5
5.5	熱流動解析との連携	5-6
5.5.1.	蒸気流の取扱い	5-6
5.5.2.	ミスト流の取扱い	5-6
5.6	試験の熱流動解析	5-7
5.6.1.	試験体系のモデル化	5-7
5.6.2.	CLPF-12 の解析	5-8
5.7	CLPF-3～9 試験における NO ₂ 発生速度の推定	5-8
5.8	SCHERN を用いた化学挙動解析	5-10
5.9	化学的パラメータの模擬結果に基づく実験データの分析	5-13
5.9.1.	凝縮液量と凝縮液中の Ru 濃度との関係	5-13
5.9.2.	相関の類似性の要因の分析	5-13
5.9.3.	凝縮水への Ru 移行速度に係る相関の定性的な考察	5-16
5.10	HNO ₂ 濃度に対する Ru 移行速度の相関と Ru 気液接触試験結果との比較	5-16
5.11	まとめ	5-16
	参考文献	5-17
6.	高レベル濃縮廃液(模擬廃液)中の共存物質の影響等を踏まえた揮発性 Ru の移行挙動の把握	6-1
6.1	概要	6-1
6.2	試験	6-1
6.2.1	試験条件	6-1
6.2.2	試験装置	6-3

6.2.3 試験方法	6-6
6.2.4 分析方法	6-7
6.2.5 試験結果及び考察	6-8
6.3 本章の総括	6-27
6.4 参考文献	6-28
7. 高レベル濃縮廃液（模擬廃液）への注水時における放射性物質の移行挙動の把握	7-1
7.1 概要	7-1
7.2 注水試験	7-2
7.2.1 試料及び試験装置	7-2
7.2.2 試験条件	7-4
7.2.3 試験方法	7-5
7.2.4 試験結果及び考察	7-6
7.3 乾固物の温度分布解析	7-28
7.3.1 乾固物の物性値の計算	7-28
7.3.2 鉛直方向1次元解析モデル	7-34
7.3.3 解析結果	7-37
7.4 本章の総括	7-39
7.5 参考文献	7-40
8. 外部専門家のレビュー	8-1
9. まとめ	9-1

表リスト

表 2.1 Ru 気相反応試験(希薄硝酸+NO _x 影響) 試験条件目標値	2-2
表 2.2 Ru 気相反応試験の試験条件と RuO ₄ 分解速度定数の比較	2-32
表 3.1 Ru 気相部エアロゾル移行試験条件	3-1
表 3.2 各試験における装置運用パラメーター一覧	3-2
表 3.3 SMPS 分析装置パラメータ	3-5
表 3.4 試験装置内 Ru 分布 (試験 1)	3-7
表 3.5 試験装置内 Ru 分布 (試験 2)	3-10
表 3.6 試験装置内 Ru 分布 (試験 3)	3-13
表 3.7 試験装置内 Ru 分布 (試験 4)	3-16

表 3.8	試験装置内 Ru 分布 (試験 5)	3-19
表 4.1	Ru 気液接触試験条件	4-2
表 4.2	Ru 気相部移行試験条件 (目標値)	4-4
表 4.3	Ru 気相部移行試験における装置運用パラメーター一覧	4-9
表 4.4	Ru 気液接触試験条件および試験結果一覧	4-11
表 4.5	凝縮試験 1 の試験結果一覧	4-14
表 5.1	NO ₂ の発生速度の実測値	5-9
表 5.2	CLPF-3~CLPF-9 の NO ₂ 発生速度の推定結果	5-10
表 5.3	SCHERN による化学挙動模擬結果	5-12
表 6.1	亜硝酸添加試験条件一覧	6-2
表 6.2	使用した模擬廃液の組成	6-2
表 6.3	亜硝酸添加試験における試験条件と装置の概要	6-5
表 6.4	実施した各試験の番号と条件一覧	6-8
表 6.5	各試験における蒸気流速と移行 NO _x 量	6-11
表 6.6	測定側回収液へ移行した亜硝酸量と硝酸量の総量 (蒸気流速 1.3 cm/s)	6-14
表 6.7	実施した各試験の番号と条件一覧	6-19
表 6.8	各試験における蒸気流速と移行 NO _x 量	6-20
表 6.9	測定側回収液へ移行した亜硝酸量と硝酸量の総量 (蒸気流速 1.7 cm/s)	6-23
表 7.1	注水試験条件一覧	7-5
表 7.2	注水中に放出された水及び硝酸の量	7-23
表 7.3	乾固物の比熱	7-29
表 7.4	乾固物の真密度	7-30
表 7.5	模擬廃液乾固物の熱伝導率	7-32
表 7.6	主要化学種の脱硝反応に係る諸量	7-34
表 8.1	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	8-1

図リスト

図 2.1	ニトロシルルテニウム(III)の加熱に伴う気体状 Ru(RuO ₄ (g))の生成	2-1
図 2.2	RuO ₄ (g)の自発的分解による Ru の気相からの除去反応	2-1
図 2.3	RuO ₄ (g)と他の気体状化合物(NO _x)に起こりうる反応例 (仮説)	2-1
図 2.4	Ru 気相反応試験装置の概略図	2-3
図 2.5	UV スペクトル経時変化(試験 1)	2-6
図 2.6	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm)および NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 1)	2-7

図 2.7	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 1)	2-7
図 2.8	UV スペクトル経時変化(試験 2)	2-8
図 2.9	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm)および NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化と 試験結果の比較 (試験 2)	2-8
図 2.10	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 2)	2-9
図 2.11	UV スペクトル経時変化(試験 3)	2-10
図 2.12	RuO ₄ の UV 吸収(306 nm)経時変化	2-10
図 2.13	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 3)	2-11
図 2.14	UV スペクトル経時変化(試験 4)	2-12
図 2.15	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm)および NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化と 試験結果の比較 (試験 4)	2-13
図 2.16	ピーク分離前 RuO ₄ (306 nm)および NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化と 試験結果の比較 (試験 4)	2-13
図 2.17	UV スペクトル経時変化(試験 5)	2-14
図 2.18	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm)および NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化と 試験結果の比較 (試験 5)	2-14
図 2.19	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 5)	2-15
図 2.20	UV スペクトル経時変化(試験 6)	2-16
図 2.21	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm)および NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化と 試験結果の比較 (試験 6)	2-17
図 2.22	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 6)	2-17
図 2.23	UV スペクトル経時変化(試験 7)	2-18
図 2.24	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm)および NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化と 試験結果の比較 (試験 7)	2-19
図 2.25	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 7)	2-19
図 2.26	UV スペクトル経時変化(試験 8)	2-20
図 2.27	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm)および NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化と 試験結果の比較 (試験 8)	2-21
図 2.28	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 8)	2-21
図 2.29	UV スペクトル経時変化(試験 9)	2-22
図 2.30	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm)および NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化と 試験結果の比較 (試験 9)	2-22
図 2.31	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 9)	2-23
図 2.32	UV スペクトル経時変化(試験 10)	2-24
図 2.33	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm)および NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化と 試験結果の比較 (試験 10)	2-25
図 2.34	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 10)	2-25

図 2.35	UV スペクトル経時変化(試験 11)	2-26
図 2.36	ピーク分離後 RuO ₄ (306 nm)および NO ₂ (400 nm) の吸光度経時変化と 試験結果の比較 (試験 11)	2-27
図 2.37	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 11)	2-27
図 2.38	HNO ₃ 当量と Ru 分解挙動の関係 (試験 1, 2, 3 比較)	2-28
図 2.39	NO ₂ 当量と Ru 分解挙動の関係 (試験 2, 5, 6 比較)	2-29
図 2.40	NO 当量と Ru 分解挙動の関係 (試験 6, 7, 8, 9 比較)	2-30
図 2.41	試験温度と Ru 分解挙動の関係 (試験 2, 10, 11 比較)	2-31
図 3.1	Ru 気相部エアロゾル移行試験装置の概略図	3-3
図 3.2	反応管内 Ru 分布 (試験 1)	3-7
図 3.3	各時間における検体ガス粒径分布(試験 1)	3-8
図 3.4	反応管内 Ru 分布 (試験 2)	3-10
図 3.5	各時間における検体ガス粒径分布(試験 2)	3-11
図 3.6	反応管内 Ru 分布 (試験 3)	3-13
図 3.7	各時間における検体ガス粒径分布(試験 3)	3-14
図 3.8	反応管内 Ru 分布 (試験 4)	3-16
図 3.9	各時間における検体ガス粒径分布(試験 4)	3-17
図 3.10	反応管内 Ru 分布 (試験 5)	3-19
図 3.11	各時間における検体ガス粒径分布(試験 5)	3-20
図 3.12	反応機構の作業仮説	3-21
図 3.13	RuO ₄ から RuO ₂ エアロゾルが形成される反応機構の作業仮説	3-22
図 3.14	検体ガス粒径分布比較 (試験 1~3)	3-23
図 3.15	検体ガス粒径分布比較 (試験 3~5)	3-24
図 4.1	Ru 気液接触試験装置の概略図	4-5
図 4.2	Ru 気相部移行試験装置の概略図	4-6
図 4.3	試験時の反応管全体外観	4-7
図 4.4	ザルツマン法検量線(HNO ₂ 0~10 μmol/L)	4-9
図 4.5	ザルツマン法検量線(HNO ₂ 10~100 μmol/L)	4-10
図 4.6	各サンプルの Ru 濃度	4-11
図 4.7	各吸収液におけるガス吸収速度の比較	4-12
図 4.8	反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (凝縮試験 1)	4-15
図 4.9	反応管内 Ru 分布 (凝縮試験 1)	4-15
図 4.10	凝縮液の UV 吸収スペクトル (凝縮試験 1)	4-16
図 5.1	気相部での化学反応の反応速度定数	5-2
図 5.2	液相部での化学反応の反応速度定数	5-2
図 5.3	気液間移行を模擬するための疑似化学反応の反応速度定数	5-3
図 5.4	試験体系のモデル図	5-7

図 5.5	MELCOR による CLPF-12 の解析結果	5-8
図 5.6	供給硝酸水濃度及び硝酸水供給速度に対する NO ₂ 発生速度の比との関係	5-9
図 5.7	CLPF-5 での入口管の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化	5-11
図 5.8	CLPF-5 での反応管 1 の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化	5-11
図 5.9	CLPF-5 での反応管 2 の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化	5-11
図 5.10	凝縮液量と凝縮液中の Ru 濃度との関係	5-13
図 5.11	凝縮速度と凝縮水への Ru 移行速度との関係	5-14
図 5.12	液相中の平均 HNO ₂ 濃度と平均 Ru 移行速度との関係	5-14
図 5.13	試験終了時の凝縮液量と凝縮速度との関係	5-15
図 5.14	硝酸供給速度と反応管内の飽和温度の推定値の関係	5-15
図 6.1	亜硝酸添加試験装置の概略図	6-3
図 6.2	使用した加熱容器の写真	6-4
図 6.3	加熱試料の液温 (蒸気流速 1.3 cm/s)	6-8
図 6.4	加熱試料中の Cs 濃度 (蒸気流速 1.3 cm/s)	6-9
図 6.5	加熱試料の液量 (蒸気流速 1.3 cm/s)	6-10
図 6.6	測定側回収液の液量 (蒸気流速 1.3 cm/s)	6-10
図 6.7	加熱試料中の亜硝酸濃度 (蒸気流速 1.3 cm/s)	6-12
図 6.8	測定側回収液中の亜硝酸濃度 (蒸気流速 1.3 cm/s)	6-12
図 6.9	加熱試料中の硝酸濃度 (蒸気流速 1.3 cm/s)	6-13
図 6.10	測定側回収液での捕集結果からの各元素の移行割合 (蒸気流速 1.3 cm/s)	6-16
図 6.11	フィルタと測定側回収液へ移行した各元素の移行割合 (蒸気流速 1.3 cm/s)	6-18
図 6.12	加熱試料の液温 (蒸気流速 1.7 cm/s)	6-19
図 6.13	加熱試料中の Cs 濃度 (蒸気流速 1.7 cm/s)	6-20
図 6.14	加熱試料の液量 (蒸気流速 1.7 cm/s)	6-21
図 6.15	測定側回収液の液量 (蒸気流速 1.7 cm/s)	6-21
図 6.16	加熱試料中の亜硝酸濃度 (蒸気流速 1.7 cm/s)	6-22
図 6.17	測定側回収液中の亜硝酸濃度 (蒸気流速 1.7 cm/s)	6-22
図 6.18	加熱試料中の硝酸濃度 (蒸気流速 1.7 cm/s)	6-23
図 6.19	測定側回収液での捕集結果からの各元素の移行割合 (蒸気流速 1.7 cm/s)	6-25
図 6.20	フィルタと測定側回収液へ移行した各元素の移行割合 (蒸気流速 1.7 cm/s)	6-26
図 7.1	注水試験時の試験装置概要図 (試験 No.1~No.8)	7-2
図 7.2	注水試験時の試験装置概要図 (試験 No.9、No.10)	7-3
図 7.3	注水試験時の試験装置の写真	7-3
図 7.4	試料温度測定点の配置図	7-4
図 7.5	Ru の注水中移行割合	7-8
図 7.6	Nd の注水中移行割合	7-8
図 7.7	Cs の注水中移行割合	7-9

図 7.8	Ba の注水中移行割合	7-9
図 7.9	注水中及び注水後移行量 (No.9)	7-10
図 7.10	注水中及び注水後移行量 (No.10)	7-11
図 7.11	注水中の試料温度の経時変化 (No.1、注水開始時試料温度 130°C、注水速度 25 mL/min)	7-12
図 7.12	注水中の試料温度の経時変化 (No.2、注水開始時試料温度 130°C、注水速度 6.0 mL/min)	7-13
図 7.13	注水中の試料温度の経時変化 (No.3、注水開始時試料温度 250°C、注水速度 100 mL/min)	7-14
図 7.14	注水中の試料温度の経時変化 (No.4、注水開始時試料温度 250°C、注水速度 25 mL/min)	7-15
図 7.15	注水中の試料温度の経時変化 (No.5、注水開始時試料温度 250°C、注水速度 6.0 mL/min)	7-16
図 7.16	注水中の試料温度の経時変化 (No.6、注水開始時試料温度 400°C、注水速度 100 mL/min)	7-17
図 7.17	注水中の試料温度の経時変化 (No.7、注水開始時試料温度 400°C、注水速度 25 mL/min)	7-18
図 7.18	注水中の試料温度の経時変化 (No.8、注水開始時試料温度 400°C、注水速度 6.0 mL/min)	7-19
図 7.19	注水中の試料温度の経時変化 (No.9、注水開始時試料温度 250°C、注水速度 6.0 mL/min、 注水量 100 mL)	7-20
図 7.20	注水中の試料温度の経時変化 (No.10、注水開始時試料温度 250°C、注水速度 6.0 mL/min、 注水量 50 mL)	7-21
図 7.21	注水中前半の蒸気流速 (No.1~No.8)	7-24
図 7.22	注水中前半の飛沫同伴率 (No.1~No.8)	7-25
図 7.23	飛沫同伴率と蒸気流速の関係 (No.1~No.8)	7-27
図 7.24	飛沫同伴率と蒸気流速 j_g^* の関係 (No.1~No.8)	7-27
図 7.25	模擬廃液乾固物の比熱の測定値及び計算値	7-29
図 7.26	模擬廃液乾固物の真密度	7-30
図 7.27	模擬廃液乾固物試料の写真 (No.4 : 150°C、No.7 : 270°C、No.10 : 400°C)	7-31
図 7.28	伝熱解析に使用した乾固物の密度	7-31
図 7.29	模擬廃液乾固物の有効熱伝導率の計算値	7-32
図 7.30	鉛直方向 1 次元解析モデルの概要	7-37
図 7.31	断熱条件での乾固物の温度履歴	7-38
図 7.32	廃液乾固物の温度履歴 (鉛直方向 1 次元)	7-39

1. まえがき

本事業報告書は、「平成30年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業」の成果をまとめたものである。

1.1 委託事業の目的

本事業では、使用済燃料の再処理の事業に関する規則において重大事故（設計上定める条件より厳しい条件の下において発生する事故）の一つとして取り上げられている「液体状の放射性廃棄物を冷却する機能が喪失した場合に発生する蒸発乾固」を対象に、平成29年度までに得られた技術的知見を踏まえ、高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでの過程で発生が想定される気体状ルテニウム(Ru)等の移行挙動に係る試験データを取得し、再処理施設のリスク評価に係る技術的知見を収集・蓄積することを目的とした。

本年度は、NO_xが共存した際の気体状 Ru の熱分解反応等の把握を目的とした試験、亜硝酸の影響を踏まえた揮発性 Ru 化合物の移行挙動を把握する試験及び注水時における Ru 等の各元素の移行挙動を把握する試験を実施した。

1.2 委託事業の内容

(1) NO_xが共存した際の気体状 Ru の熱分解反応等の把握（2～5章）

高レベル濃縮廃液が沸騰し、蒸発乾固に至るまでに生成される気体状（揮発性）Ru は、四酸化ルテニウム（RuO₄）であると想定されている。既往の研究¹⁾及び当事業の平成29年度までの研究成果によれば、RuO₄は気相条件に応じて、(a) 熱分解せずそのまま移行、(b) エアロゾル状の RuO₂へ変化し気相中を移行、(c) 固体状の RuO₂として経路表面へ沈着、(d) 硝酸含有水蒸気の凝縮に伴う凝縮液への移行等の挙動を示すことが確認されており、蒸発乾固時における Ru の移行挙動を定量的に把握するためには、これらの現象を相互に関連付けた知見が必要となる。

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

本項目の全体計画として、上記を平成31年度まで実施予定である。

本年度の実施項目については以下のとおりである。

- ・気相組成（Ru、硝酸、水及び NO_x の各濃度）及び温度を一定条件に制御可能な試験装置を用い、平成29年度までの研究成果を踏まえた上で、気相組成、装置内温度、装置内滞留時

間等をパラメータとした試験を実施し、気相中での気体状 Ru の化学的・物理的变化に関する基礎試験データ（NO_xの影響に着目した熱分解試験データ、水蒸気量に着目した RuO₂エアロゾルの生成挙動データ）を取得した。ただし、本試験は蒸気の凝縮が発生しない条件で実施した。（2章及び3章）

- ・気相組成（Ru、硝酸、水及び NO_x の各濃度）及び移行経路内温度を一定条件に制御可能な試験装置を用い、平成 29 年度までの研究成果を踏まえた上で、移行経路中で蒸気凝縮を発生させる試験を実施し、蒸気凝縮に伴う気体状 Ru の化学的・物理的变化に関する基礎試験データ（NO_xの影響に着目した蒸気凝縮試験データ）を取得した。（4章）
- ・平成 29 年度までの研究成果で得られた試験データ及び本事業で取得した試験データを対象に、化学的・物理的パラメータに着目してデータを整理し、解析ツールを用いて、それらのパラメータが Ru の移行挙動に及ぼす効果を分析した。（5章）

(2) 高レベル濃縮廃液（模擬廃液）中の共存物質の影響等を踏まえた揮発性 Ru の移行挙動の把握（6章）

既往の研究¹⁾によると、沸騰初期段階において廃液中に存在する亜硝酸により、揮発性 Ru 化合物の気相への移行が抑制される可能性が示唆されている。放射性実廃液では、放射線分解によって廃液中に亜硝酸が生成される一方で、沸騰により廃液中に存在する亜硝酸は放出されることから、廃液の沸騰が継続している条件下での揮発性 Ru 化合物の気相への移行挙動を、廃液中の亜硝酸量と関連付けて定量的に把握するためのデータを取得した。

実施項目については以下のとおりである。

- ・亜硝酸を添加した高レベル濃縮廃液の模擬廃液を調整した上で、模擬廃液の亜硝酸濃度、加熱密度等をパラメータとした模擬廃液の加熱試験を行い、揮発性 Ru 化合物や亜硝酸の気相への移行挙動に係るデータを取得した。本試験の実施に当たっては、平成 29 年度までの研究成果を踏まえた上で、亜硝酸の添加方法、加熱に伴う亜硝酸濃度の制御方法を検討した。

(3) 高レベル濃縮廃液（模擬廃液）への注水時における放射性物質の移行挙動の把握（7章）

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

実施項目については以下のとおりである。

- ・沸騰晩期～乾固段階を対象として、加熱した試料（高レベル濃縮廃液の模擬廃液又は模擬廃液の乾固物）の温度等をパラメータとした注水試験を行い、注水のタイミング、注水速度、注水量等の違いによる Ru 及び非揮発性元素の移行挙動に係るデータを取得した。本試験の実施に当たっては、平成 29 年度までの研究成果を踏まえた上で、乾固物の作製方法等を検討した。

参考文献

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

2. NO_xが共存した際の気体状 Ru の熱分解反応等の把握

2.1. 概要

蒸発乾固事故時には、高レベル廃液中の水や硝酸の蒸発に伴って、RuO₄と想定される気体状 Ru 化合物が気相中に放出されるものと考えられている (図 2.1)。既往の報告^{2-1,2-2}では、RuO₄は不安定な物質であり空気中では分解される (図 2.2、図 2.3) が、硝酸は気相中に存在する RuO₄を安定化するとの結果が得られている。この効果は硝酸が RuO₄の分解産物を再酸化し、RuO₄を再生している為であると考察されている。一方で、蒸発乾固事故で生じると想定される揮発性成分として、先行研究でデータが取得されている硝酸 (HNO₃)、水 (H₂O)、気体状 Ru の他に、窒素酸化物 (NO_x) がある。NO_xは硝酸や硝酸塩の分解に由来する。既往の研究²⁻³では、硝酸含有水蒸気中、気体状 RuO₄と NO や NO₂を共存させた試験を実施しているが、その結果として気体状 RuO₄の顕著な分解は観測されなかった。

一方で、実際の蒸発乾固事故で想定される気相条件の中には、例えばオフガスが凝縮器を通過し凝縮性ガス (HNO₃、H₂O) の多くが取り除かれる一方で、NO_xガスの多くが気相中に保持された状態などが考えられる。すなわち、希薄な水蒸気や硝酸蒸気に対し、相対的に NO_x成分が多いような組成も蒸発乾固事故で生じうる気相組成として考慮する必要がある。本研究では、Ru/HNO₃/H₂O の組成について、凝縮器を経由、またはある程度低温の移行経路を経由した後の気相条件を設定した上で、系中へ NO_x (NO 及び NO₂) を供し、気体状 Ru の化学形変化挙動に NO_xが与える影響を評価することで、NO_xが与える影響について試験データを取得した。



図 2.1 ニトロシルルテニウム(III)の加熱に伴う気体状 Ru(RuO₄(g))の生成



図 2.2 RuO₄(g)の自発的分解による Ru の気相からの除去反応

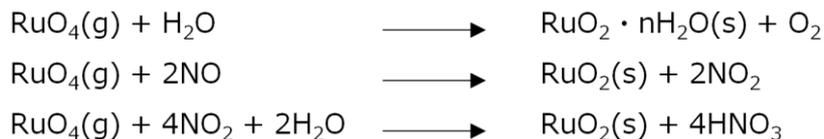


図 2.3 RuO₄(g)と他の気体状化合物(NO_x)に起こりうる反応例 (仮説)

2.2. 試験

2.2.1. 試験条件の設定

2.2.1.1. Ru 気相反応試験

過去に実施された模擬廃液加熱試験²⁻⁴において、最も Ru の放出速度が大であった際の気相条件 (Ru/HNO₃/H₂O モル比 = 1/100/500) に対し、NO や NO₂ を添加した検体ガスを用い、RuO₄ の化学形変化挙動を、UV 分光器を用いて経時的に評価する試験を実施した。試験条件は表 2. 1 の通りである。試験 1~3 は硝酸が希薄 (Ru に対し 1 当量以下) な条件での RuO₄ の分解挙動を評価する試験である。試験 4~9 は、NO_x が RuO₄ の分解挙動に与える影響を評価するための試験である。試験 10~11 は、温度をパラメータとした試験である。試験 4~11 の HNO₃ 当量は、試験 1~3 の結果から、RuO₄ の分解挙動を評価するに適切な値を 0.1 当量とした。試験 7~9 の NO₂ 当量は、試験 4~6 の結果と装置の性能の制限を勘案の上、RuO₄ の分解挙動を評価するに適切な値を 7.5 当量と設定した。試験 8~9 の NO 当量は、試験 7 の結果から、NO が与える RuO₄ の分解挙動への影響を評価するに適切な値として、10 当量と 1 当量を設定した。

表 2. 1 Ru 気相反応試験(希薄硝酸+NO_x影響) 試験条件目標値

試験番号	Ru 供給速度 [mol/min]	温度条件 [°C]	HNO ₃ [equiv. vs Ru]	H ₂ O [equiv. vs Ru]	NO ₂ [equiv. vs Ru]	NO [equiv. vs Ru]
1	1.7×10 ⁻⁶	120	1	500	0	0
2	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1	500	0	0
3	1.7×10 ⁻⁶	120	0	500	0	0
4	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1 ^{*1}	500	100	0
5	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1 ^{*1}	500	10 ^{*3}	0
6	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1 ^{*1}	500	7.5 ^{*3}	0
7	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1 ^{*1}	500	7.5 ^{*2}	100
8	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1 ^{*1}	500	7.5 ^{*2}	10 ^{*4}
9	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1 ^{*1}	500	7.5 ^{*2}	1 ^{*4}
10	1.7×10 ⁻⁶	90	0.1 ^{*1}	500	0	0
11	1.7×10 ⁻⁶	60	0.1 ^{*1}	500	0	0

*1 試験 1~3 の試験結果から決定, *2 試験 4~6 の試験結果から決定, *3 試験 4 の試験結果と装置の性能から決定, *4 試験 7 の試験結果から決定

2.2.2. 試験装置

2.2.2.1. Ru 気相反応試験

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」を用いた（図 2.4）。本装置は主に次の 7 部から構成される反応器である：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。仕様は既往の報告²⁻¹と同様であるが、蒸気発生器のみ硝酸由来 NO_x の発生を抑制するよう変更している。

本研究で用いた蒸気発生器は、硝酸水溶液をステンレス製の充填剤を入れた蒸発缶に滴下し、瞬時に蒸発させる仕様としている。この手法は任意の硝酸濃度をもつ硝酸含有水蒸気を得ることができる。アトマイザーにより霧化させ、キャリアガスにより加熱配管に供することで硝酸含有水蒸気を得る仕様も想定されたが、使用する硝酸水溶液が希薄であることから、加熱による硝酸の分解で生じる NO_x の発生量は十分に小さいと判断し、より蒸気量の精密な制御が可能な蒸発缶方式の蒸気発生器を用いた。

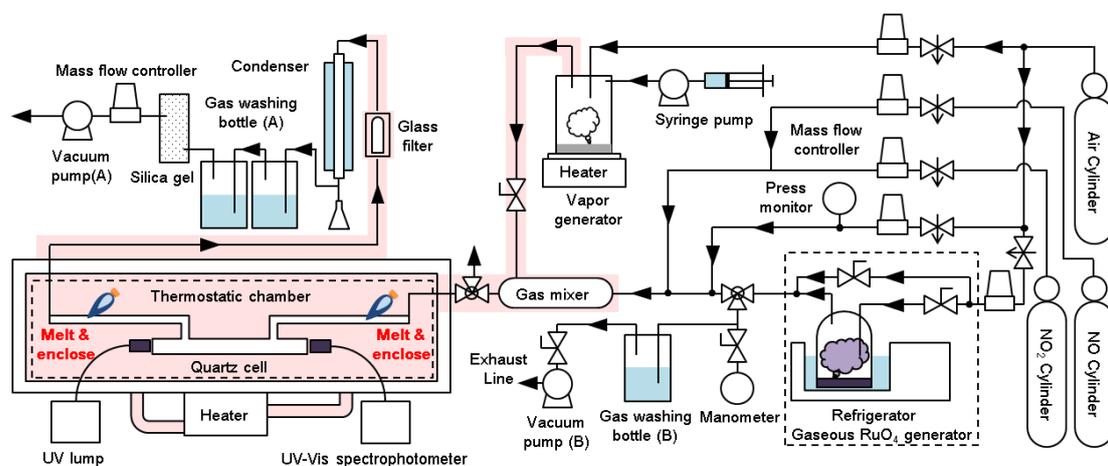


図 2.4 Ru 気相反応試験装置の概略図

2.2.3. 試験方法

2.2.3.1. Ru 気相反応試験

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 分以上のエイジングを行った。エイジングと並行して硝酸含有水蒸気の発生量を評価した。硝酸含有水蒸気を、シリコンチューブにシリカゲルを充填したものに通し、外側からエアダスターを用いて冷却し、シリコンチューブ中で凝縮を発生させることで蒸気を回収した。蒸気供給は 10 分間行った。蒸気供給の前後でシリコンチューブを秤量し、重量値の差分から蒸気発生量を計算した。目的の蒸気供給速度に近づくよう、硝酸含有水蒸気用キャリアガスの流速を調整し、試験に用いた。その後硝酸含有水蒸気を 10 分以上フローセルへ供給し、セル内の置換を行った。試験 4~9 では、その後に所定の供給速度で NO₂ および NO₂+NO ガスの供給を行った。NO₂ の UV スペクトルから、諸々のガス供給が安定した事を確認し、スペクトルのゼロ合わせを行った。これは、吸収スペクトルのデータから NO₂ バックグラウンド分の吸収を差し引き、RuO₄ のスペクトル経時変化の視認を容易にすることを目的とした操作である。その後ガス状 RuO₄ を追加で供給し、NO₂ の場合と同様に 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、ガスバーナーを用いて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。

2.2.4. 試験データの解析方法

本研究では UV スペクトルの経時変化から RuO₄ 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 RuO₄ 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 RuO₄ の成分を抽出した。先行研究²⁻¹において、RuO₄ を硝酸含有水蒸気中で保持する場合には、NO₂ 量も増加するという知見が得られている。RuO₄ 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、NO₂ 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、RuO₄ 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 RuO₄ 量の経時的な減衰を観測している。しかしながら、NO₂ 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 RuO₄ の吸収スペクトルと重複することから、NO₂ の増減が RuO₄ の吸光度評価に影響を与えることになる。それ故 RuO₄ の減少速度を評価するためには、試験で得られた、RuO₄ と NO₂ が共存する吸収スペクトルから NO₂ の成分を除去し、RuO₄ 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 RuO₄ と NO₂ 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、既往の報告²⁻¹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. 試験 1(120 °C, Ru:HNO₃:H₂O = 1:1:500)

試験 1 で得られた UV スペクトル経時変化を図 2.5 に、試験結果の 306 nm と 400 nm の吸光度経時変化およびスペクトル分離後の RuO₄(306 nm)と NO₂(400 nm)の吸光度の経時変化を図 2.6 に示す。また、試験開始時の RuO₄ の 306nm における吸光度を 1 とした、残存率経時変化を図 2.7 に示す。RuO₄ は緩やかな減少を示した(8000 sec で 5%程度の減少)。また、若干ではあるが減少速度が増加する傾向が観測された。このことから、本試験系における RuO₄ の分解反応は単純なゼロ次反応や一次反応では無いことが示唆される。

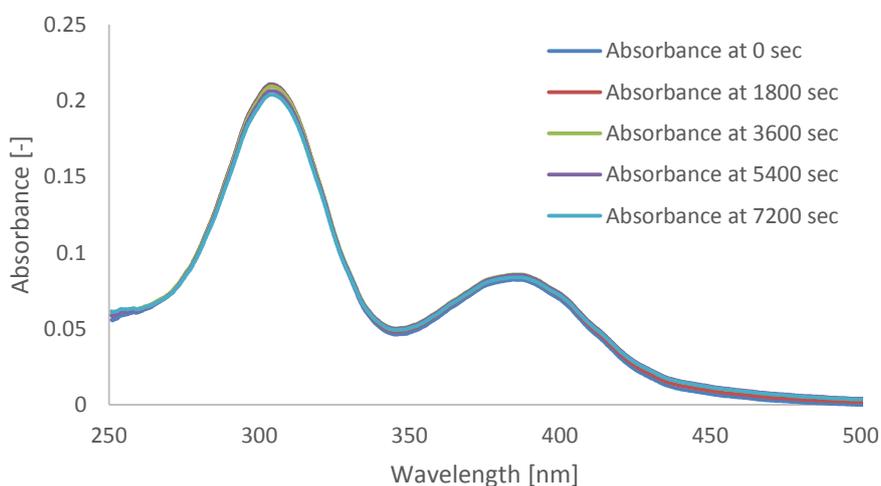


図 2.5 UV スペクトル経時変化(試験 1)

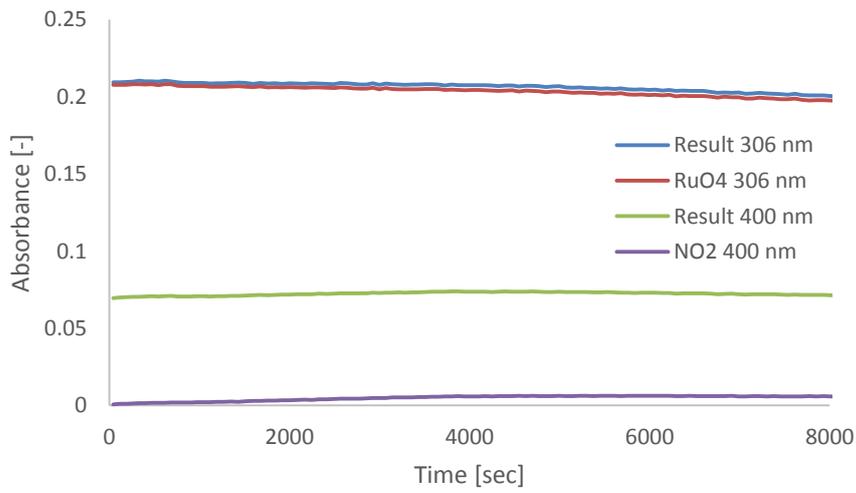


図 2.6 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 1)

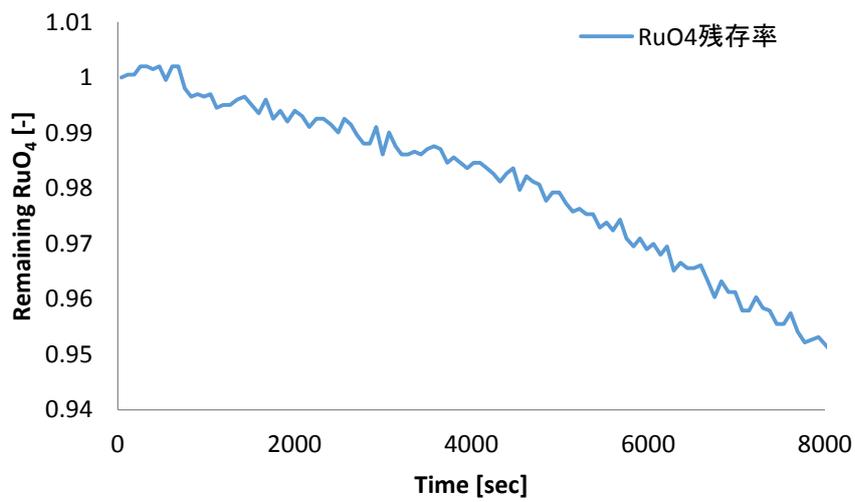


図 2.7 RuO₄ の残存率経時変化(試験 1)

2.3.2. 試験 2(120 °C, Ru:HNO₃:H₂O =1:0.1:500)

試験 2 で得られた UV スペクトル経時変化を図 2.8 に、試験結果の 306 nm と 400 nm の吸光度経時変化およびスペクトル分離後の RuO₄(306 nm)と NO₂(400 nm)の吸光度の経時変化を図 2.9 に示す。また、試験開始時の RuO₄ の 306nm における吸光度を 1 とした、残存率経時変化を図 2.10 に示す。HNO₃ が 1 当量の条件(試験 1) と比較して、RuO₄ の分解速度は相対的に大きかった。このことは、HNO₃ が約 0~1 当量の領域に、RuO₄ の安定化効果と HNO₃ 量の相関関係があることを示唆している。本試験で採用した、硝酸 0.1 当量の条件が他の NO_x や温度をパラメータとした試験に適切であると判断し、試験 4~11 の条件を設定した。

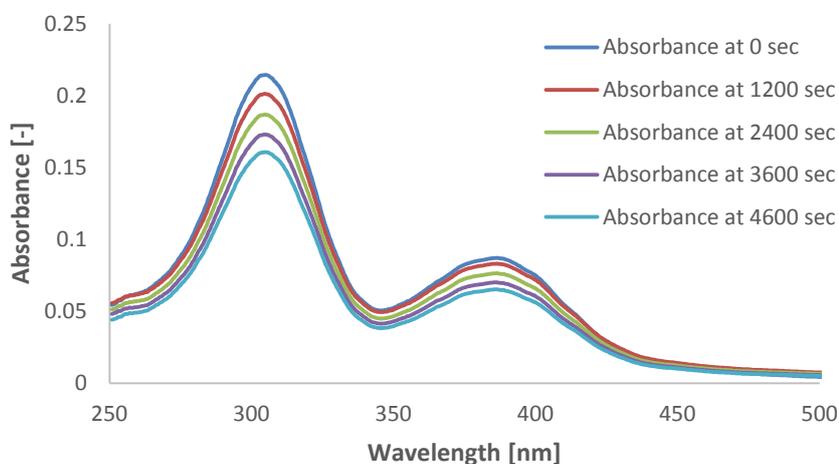


図 2.8 UV スペクトル経時変化(試験 2)

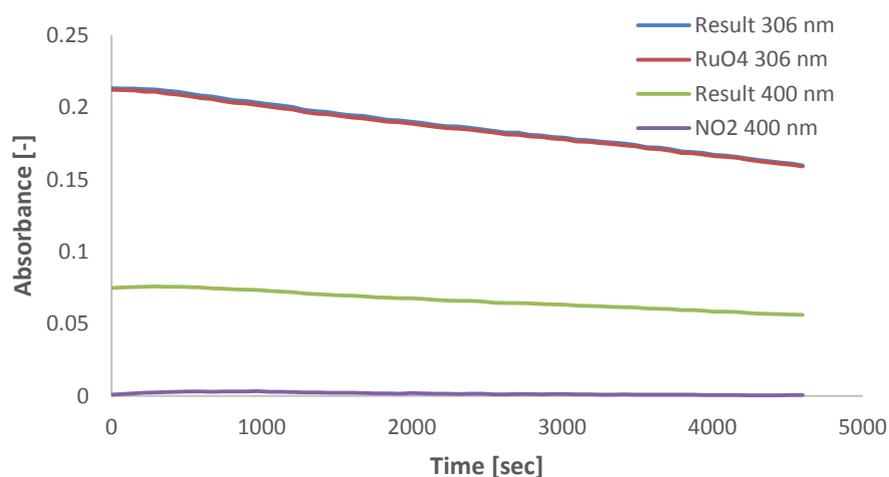


図 2.9 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 2)

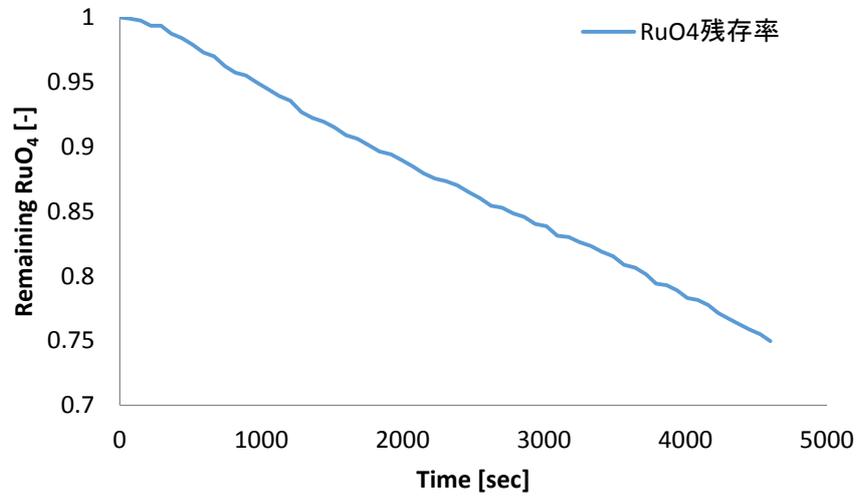


図 2.10 RuO₄ の残存率経時変化(試験 2)

2.3.3. 試験 3(120 °C, Ru:HNO₃:H₂O =1:0:500)

試験で得られた UV スペクトル経時変化を図 2.11 に示す。また、306 nm の吸光度の経時変化を図 2.12 に示す。本試験では硝酸や NO_x を添加しないため NO₂ は生じない。試験開始時の RuO₄ の 306nm における吸光度を 1 とした、残存率経時変化を図 2.13 に示す。試験時間中に RuO₄ はほぼ全量が分解した。また、試験 1 と同様に加速度的に分解反応が進行した。これは沈着 Ru による RuO₄ の自己触媒的分解があるか、或いは他段階の反応経路を持つ一連の分解反応が生じていることを示唆している。

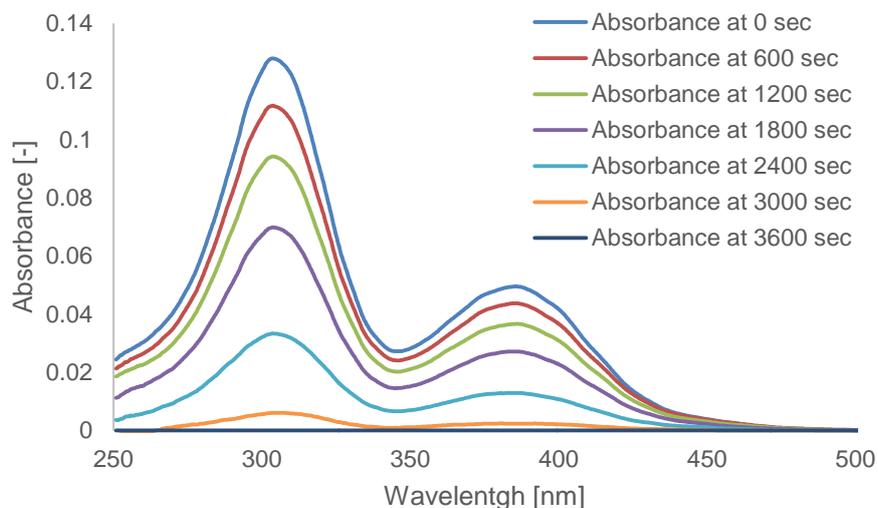


図 2.11 UV スペクトル経時変化(試験 3)

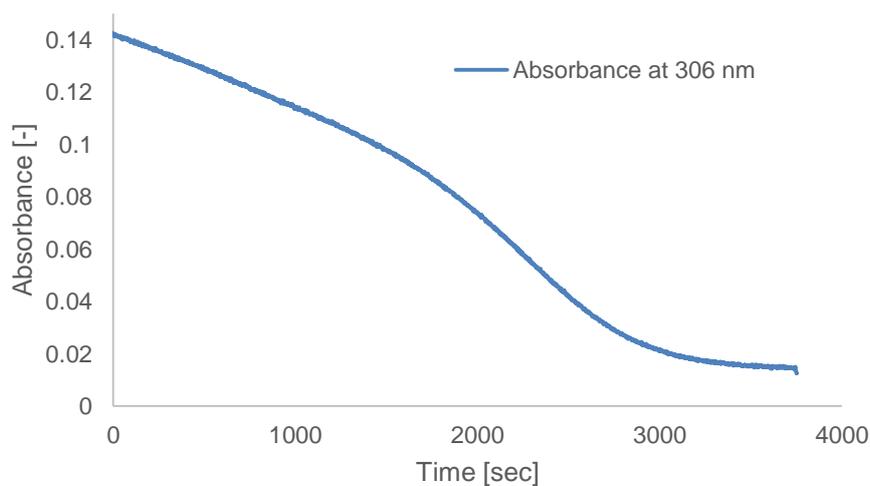


図 2.12 RuO₄ の UV 吸収(306 nm)経時変化

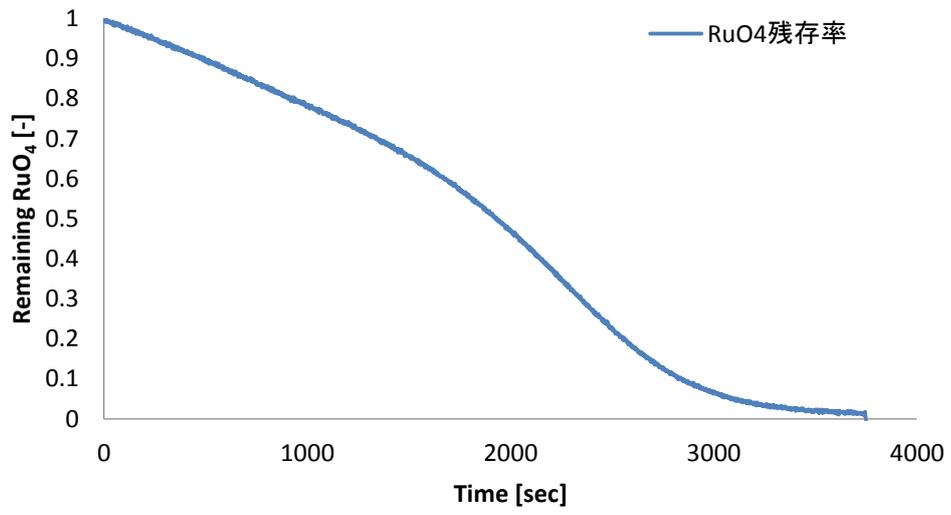


図 2.13 RuO₄ の残存率経時変化(試験 3)

2.3.4. 試験 4(120 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂ = 1:0.1:500:100)

試験 4 は試験 2 の条件に NO₂ を 100 当量添加した試験である。試験で得られた UV スペクトル経時変化を図 2.14 に示す。また、試験結果のスペクトルから、試験開始時の NO₂ 量に相当する NO₂ のスペクトルを除算した吸光度経時変化と、スペクトル分離後の RuO₄(306 nm)および NO₂(400 nm)の吸光度の経時変化を図 2.15 に示す。加えて、試験結果のスペクトルを直接スペクトル分離した結果を図 2.16 に示す。本試験では添加した NO₂ の測定妨害が大きく、RuO₄ の減少速度を定量的に評価することは困難であった。しかしながら、図 2.14 中で RuO₄ に相当する 306 nm 付近の吸光度の減少がほとんど観測されないことや、後述の NO₂ を 10 当量添加した試験 (試験 5) でも NO₂ 無添加の試験 (試験 2) よりも RuO₄ の減少速度は遅かったことから、本試験での RuO₄ の分解速度は試験 2 よりも遅いものと考えられる。このことから、NO₂ も HNO₃ と同様に RuO₄ を安定化させる効果を持つことが示唆される。

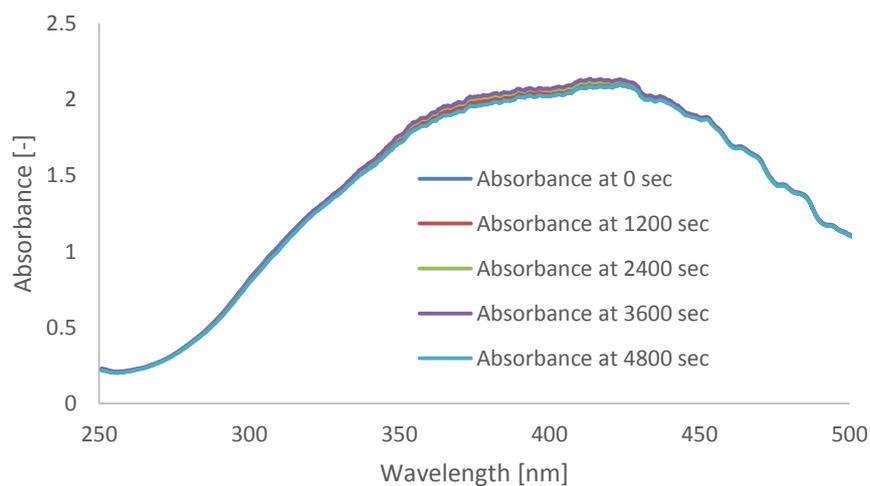


図 2.14 UV スペクトル経時変化(試験 4)

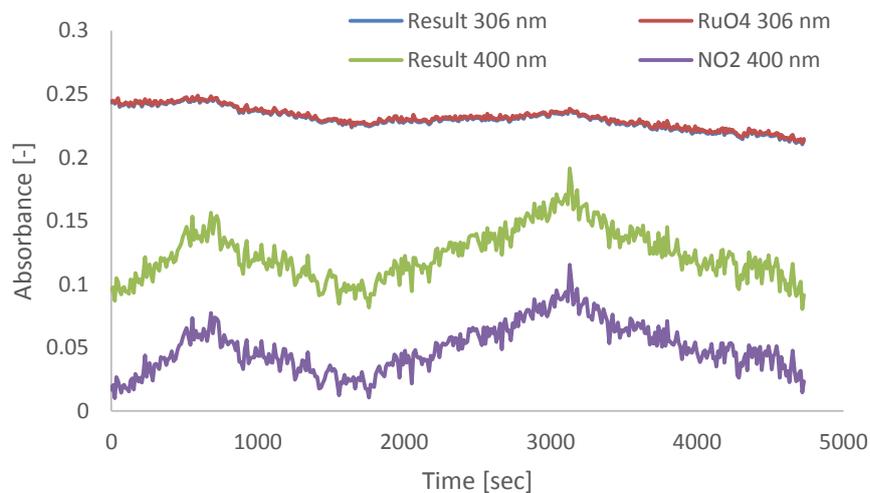


図 2.15 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 4)

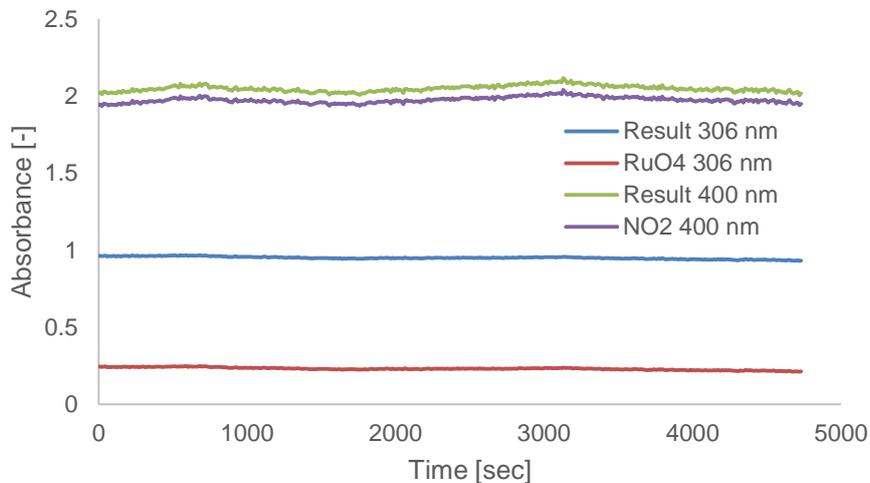


図 2.16 ピーク分離前 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 4)

2.3.5. 試験 5(120 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂ = 1:0.1:500:10)

試験 5 は試験 2 の条件に NO₂ を 10 当量添加した試験である。試験で得られた UV スペクトル経時変化を図 2.17 に、試験結果の 306 nm と 400 nm の吸光度経時変化およびスペクトル分離後の RuO₄(306 nm)と NO₂(400 nm)の吸光度の経時変化を図 2.18 に示す。また、試験開始時の RuO₄の 306nm における吸光度を 1 とした、残存率経時変化を図 2.19 に示す。RuO₄の分解速度は試験 2 と比較して明らかに遅いものであった。このことは、試験 4 の結果と同様に、NO₂が RuO₄を安定化させる効果を持つことを示唆している。

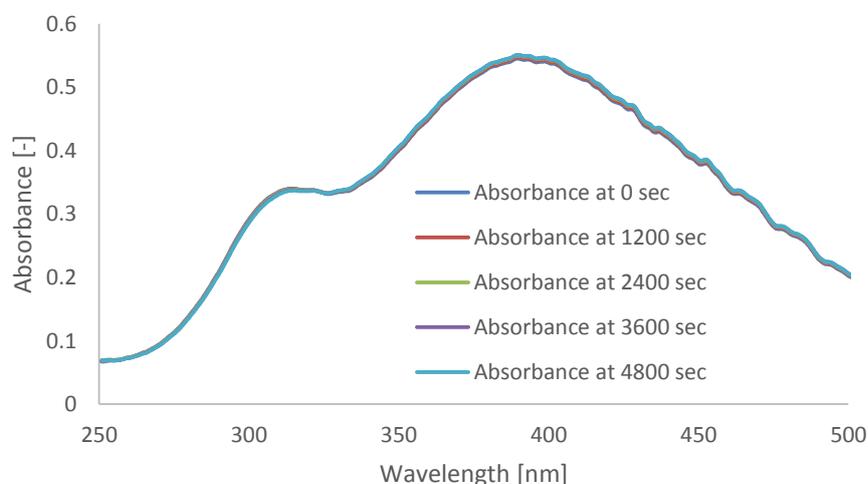


図 2.17 UV スペクトル経時変化(試験 5)

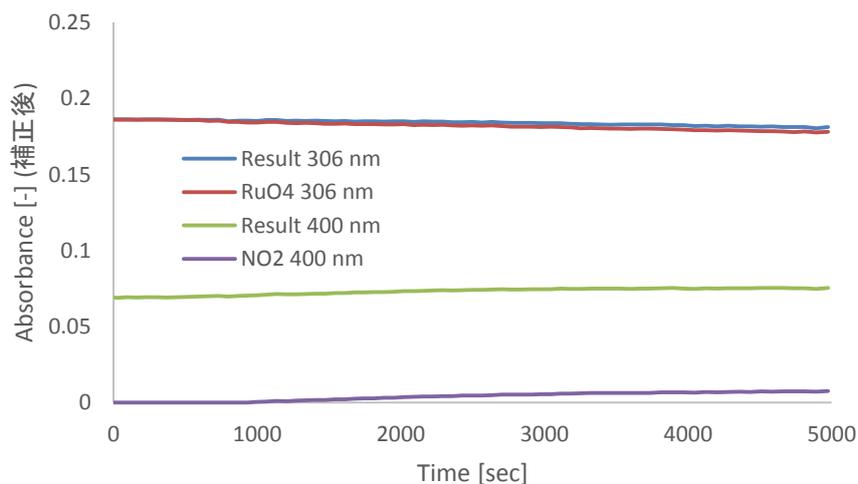


図 2.18 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 5)

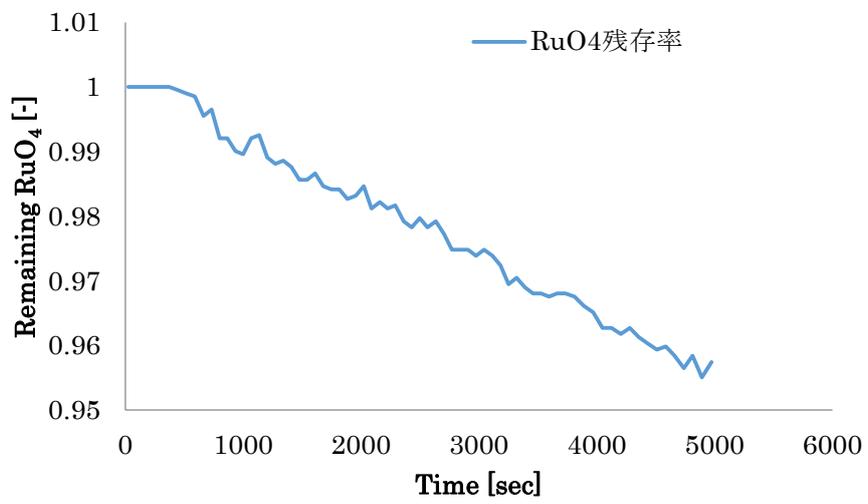


図 2.19 RuO₄ の残存率経時変化(試験 5)

2.3.6. 試験 6(120 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂ = 1:0.1:500:7.5)

試験 6 は試験 2 の条件に NO₂ を 7.5 当量添加した試験である。当初 NO₂ は 1 当量を目指したが、試験装置で制御可能な下限値が 7.5 当量であったためこの値となった。NO₂ 供給量が試験で得られた UV スペクトル経時変化を図 2.20 に、試験結果の 306 nm と 400 nm の吸光度経時変化およびスペクトル分離後の RuO₄(306 nm) と NO₂(400 nm) の吸光度の経時変化を図 2.21 に示す。また、試験開始時の RuO₄ の 306nm における吸光度を 1 とした、残存率経時変化を図 2.22 に示す。試験 2 よりも RuO₄ の分解速度は遅かったが、試験 5 よりも分解速度は速かった。このことは、RuO₄ の安定化効果と NO₂ の添加量には相関があることを示している。また、NO₂ の持つ RuO₄ の安定化効果は、HNO₃ のそれよりも弱いものであることが示唆される。本試験結果が、NO₂ を添加した試験のうち RuO₄ の分解が明確に観測されるものであることから、以降の NO を添加する試験の対照試験として適切であると判断し、本試験の条件を元に試験 7~9 の条件を設定した。

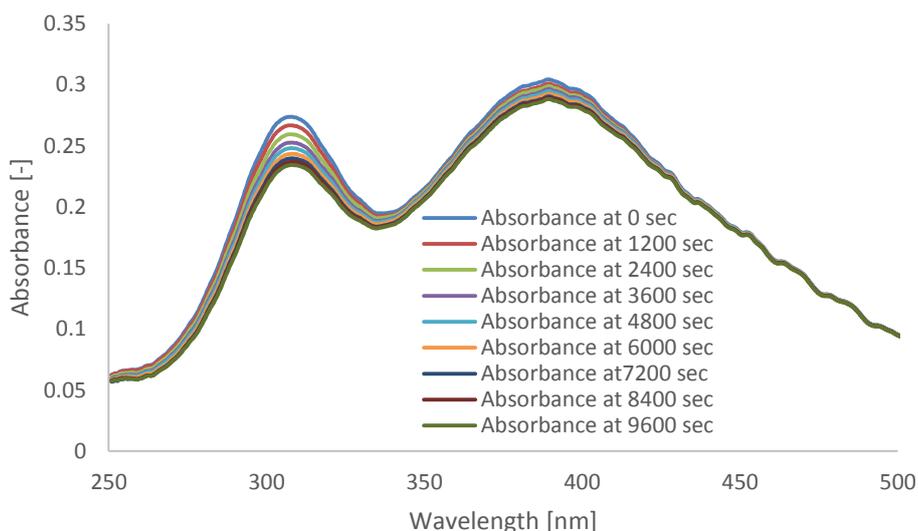


図 2.20 UV スペクトル経時変化(試験 6)

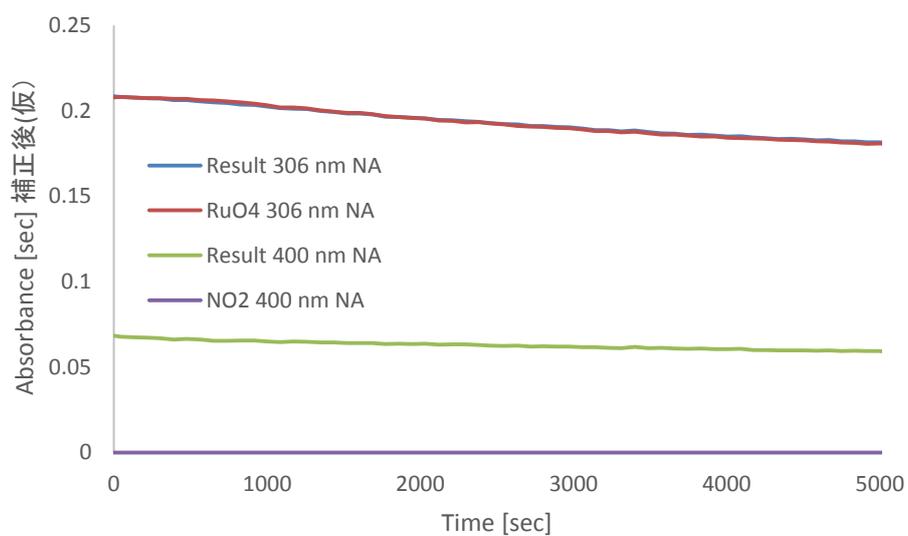


図 2.21 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 6)

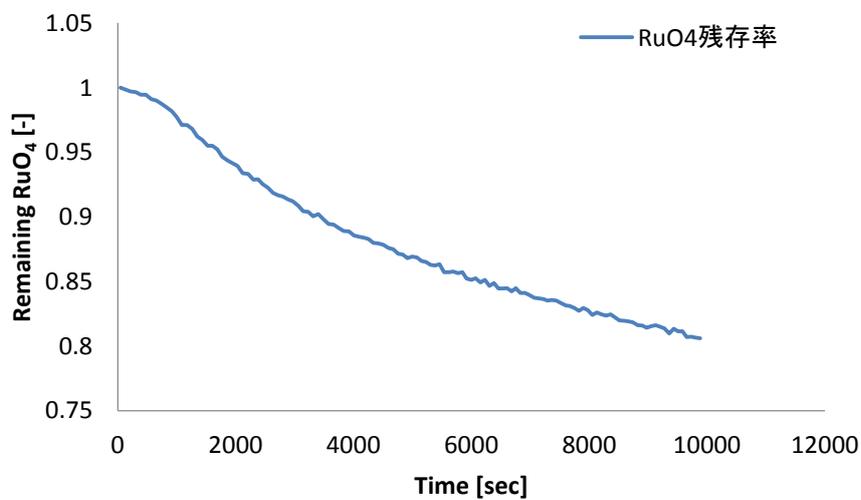


図 2.22 RuO₄ の残存率経時変化(試験 6)

2.3.7. 試験 7(120 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂:NO = 1:0.1:500:7.5:100)

試験 7 は試験 6 の条件に NO を 100 当量添加した試験である。試験で得られた UV スペクトル経時変化を図 2.23 に、試験結果の 306 nm と 400 nm の吸光度経時変化およびスペクトル分離後の RuO₄(306 nm)と NO₂(400 nm)の吸光度の経時変化を図 2.24 に示す。また、試験開始時の RuO₄ の 306nm における吸光度を 1 とした、残存率経時変化を図 2.25 に示す。RuO₄ は緩やかに減少し、減少速度は試験 6 よりも僅かに遅かった。また、試験中に NO₂ の増加が観測された。これは NO が空气中的酸素と反応し NO₂ に変化したものと考えられる。試験 6 との減少速度の差異の原因が、NO が RuO₄ の安定化効果を持つからなのか、酸素と反応して生成した NO₂ によるものなのか、あるいは実験誤差なのかは明確ではないが、少なくとも NO が RuO₄ の気相中での化学系変化に顕著な影響を及ぼさない成分であることが分かる。

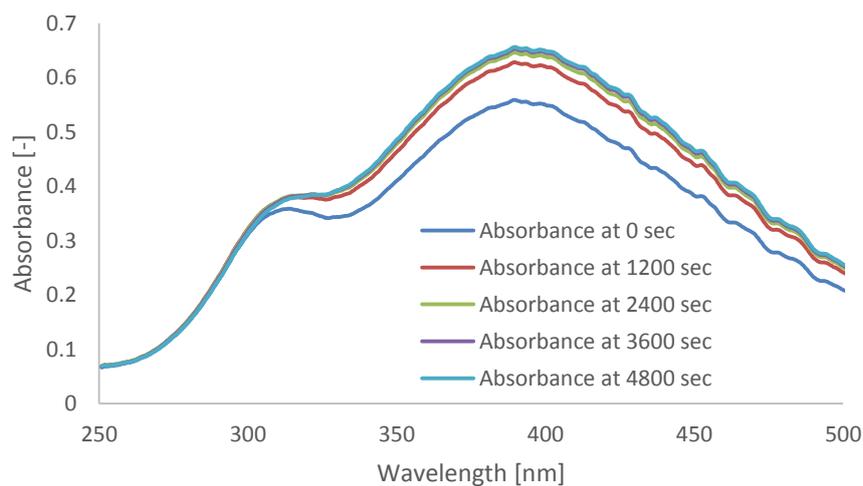


図 2.23 UV スペクトル経時変化(試験 7)

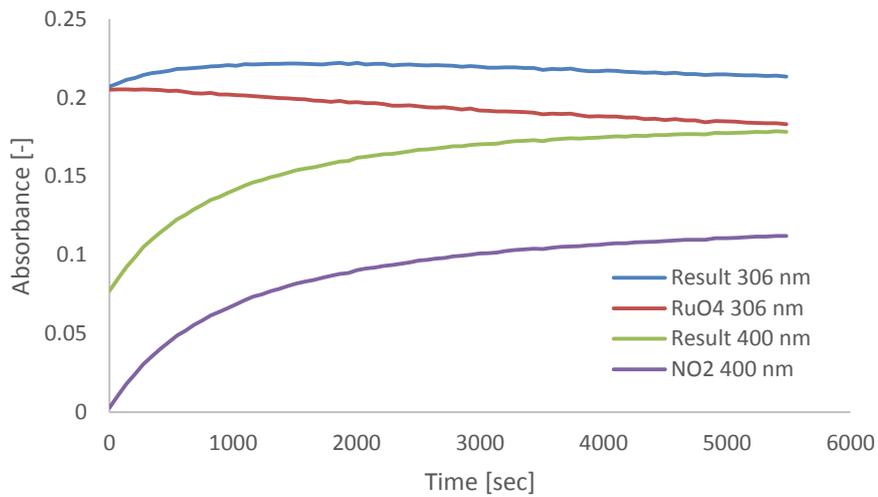


図 2.24 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 7)

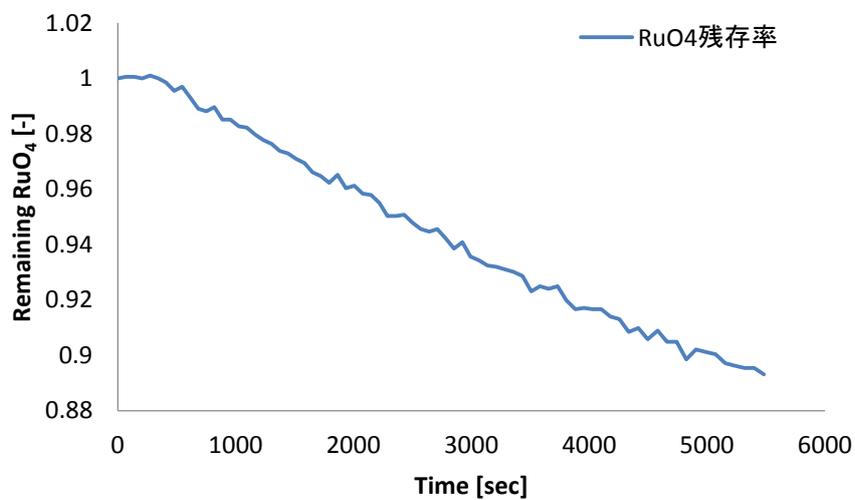


図 2.25 RuO₄ の残存率経時変化(試験 7)

2.3.8. 試験 8(120 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂:NO = 1:0.1:500:7.5:10)

試験 8 は試験 6 の条件に NO を 10 当量添加した試験である。試験で得られた UV スペクトル経時変化を図 2.26 に、試験結果の 306 nm と 400 nm の吸光度経時変化およびスペクトル分離後の RuO₄(306 nm)と NO₂(400 nm)の吸光度の経時変化を図 2.27 に示す。また、試験開始時の RuO₄の 306nm における吸光度を 1 とした、残存率経時変化を図 2.28 に示す。RuO₄は緩やかに減少し、減少速度は試験 6 よりも僅かに遅かった。試験 7 とほぼ同様の結果となった。NO₂の増加は試験 7 より少ないが、試験 7 と試験 8 で結果に大きな差が観測されないことから、試験 6 との分解速度の違いは空気中の酸素と反応して生成した NO₂によるものではないと考察される。また、100 当量と 10 当量で結果に大きな差が認められないということは、NO が RuO₄の気相中での化学系変化挙動に与える影響は少ない、もしくは効果があるとしてもある程度の NO 量で飽和するような機構によるものであると考察される。

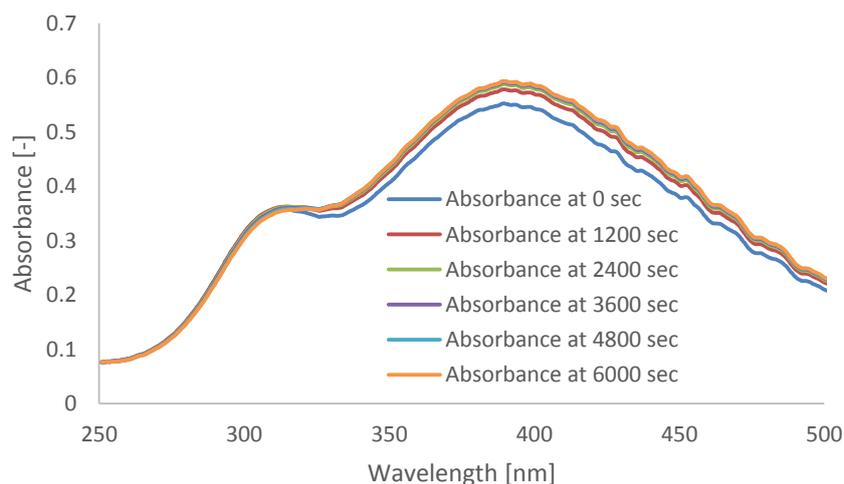


図 2.26 UV スペクトル経時変化(試験 8)

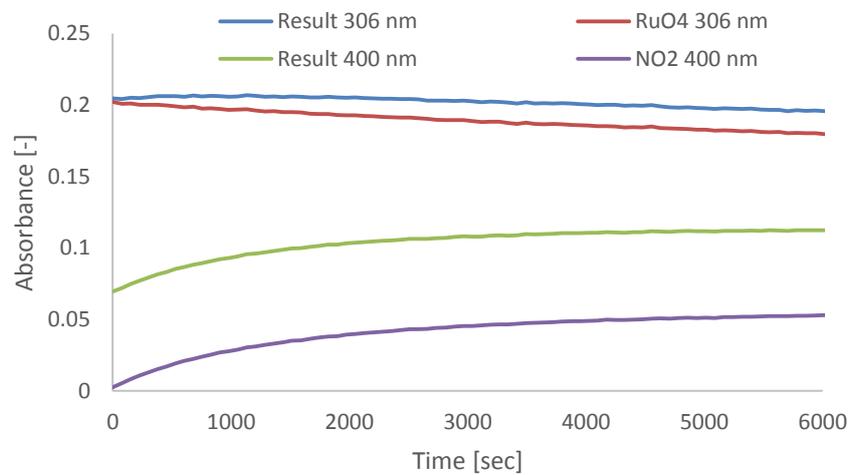


図 2.27 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 8)

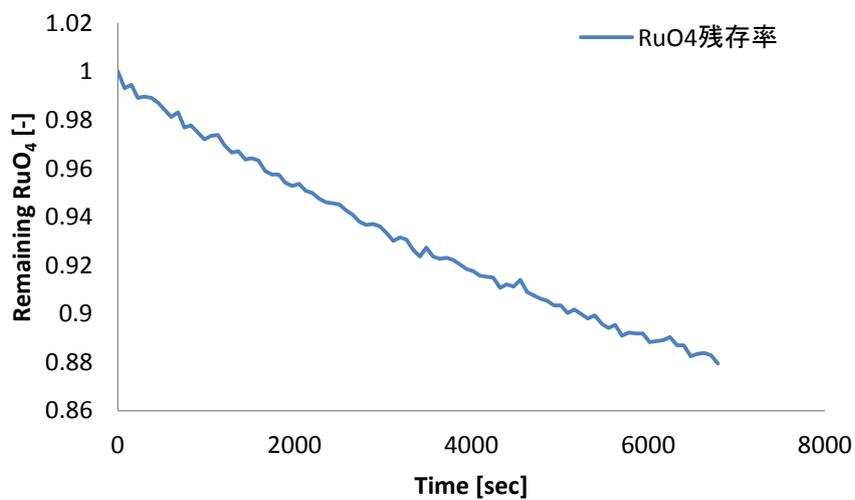


図 2.28 RuO₄ の残存率経時変化(試験 8)

2.3.9. 試験 9(120 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂:NO = 1:0.1:500:7.5:1)

試験 9 は試験 6 の条件に NO を 1 当量添加した試験である。試験で得られた UV スペクトル経時変化を図 2.29 に、試験結果の 306 nm と 400 nm の吸光度経時変化およびスペクトル分離後の RuO₄(306 nm)と NO₂(400 nm)の吸光度の経時変化を図 2.30 に示す。また、試験開始時の RuO₄の 306nm における吸光度を 1 とした、残存率経時変化を図 2.31 に示す。RuO₄は緩やかに減少し、減少速度は試験 6 よりも僅かに遅かった。試験 7~9 で結果に大きな差は観測されなかった。このことは、NO が RuO₄の気相中での化学系変化挙動に与える影響は少ないか、効果があるとしても 1 当量程度で飽和するような機構によるものであると考察される。

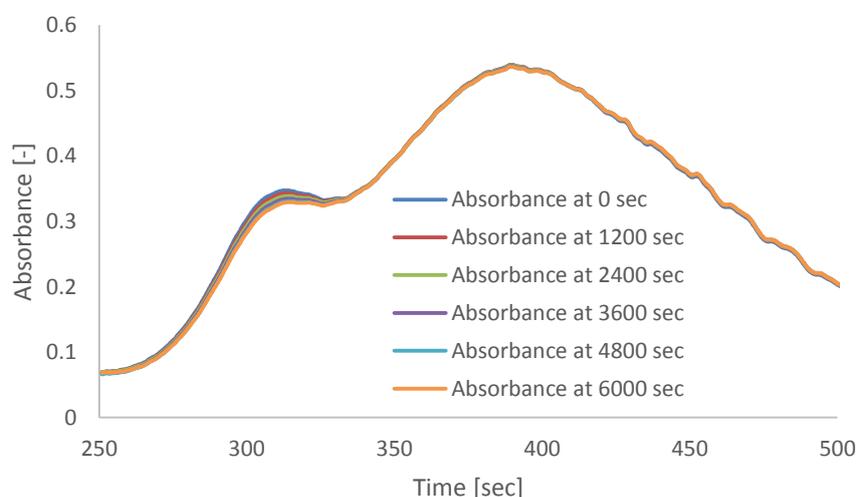


図 2.29 UV スペクトル経時変化(試験 9)

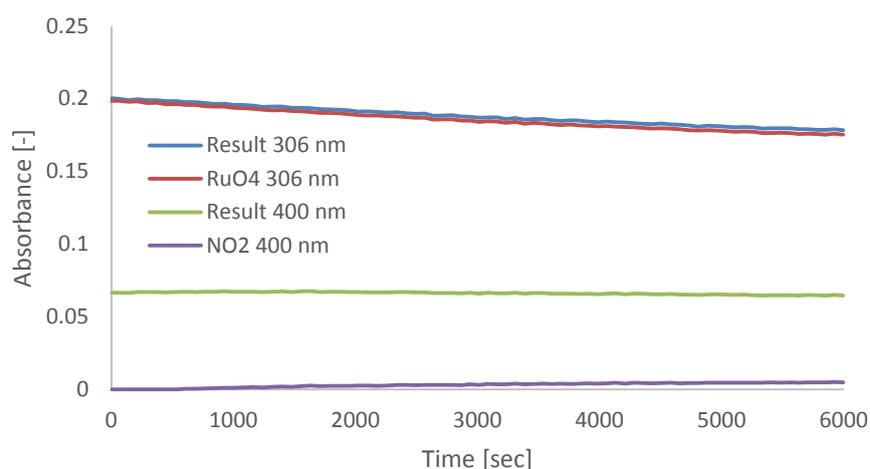


図 2.30 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 9)

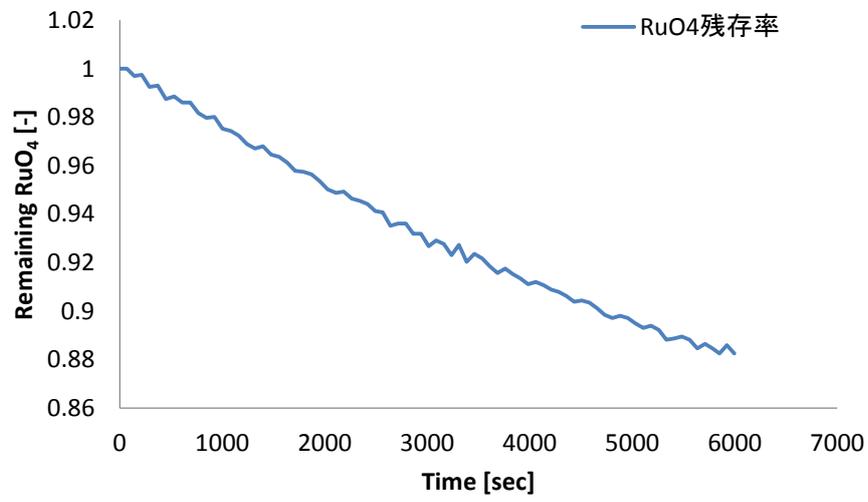


図 2.31 RuO₄ の残存率経時変化(試験 9)

2.3.10. 試験 10(90 °C, Ru:HNO₃:H₂O = 1:0.1:500)

試験 10 は試験 2 の気相組成を用いて、90°Cで試験を行うものである。相対湿度 8~9%の条件となる。試験で得られた UV スペクトル経時変化を図 2.32 に、試験結果の 306 nm と 400 nm の吸光度経時変化およびスペクトル分離後の RuO₄(306 nm)と NO₂(400 nm)の吸光度の経時変化を図 2.33 に示す。また、試験開始時の RuO₄ の 306nm における吸光度を 1 とした、残存率経時変化を図 2.34 に示す。RuO₄の減少が観測されたが、試験 2 と比較してその速度は遅かった。RuO₄の分解反応は温度に影響を受け、低温条件では進行が遅いことが考察される。

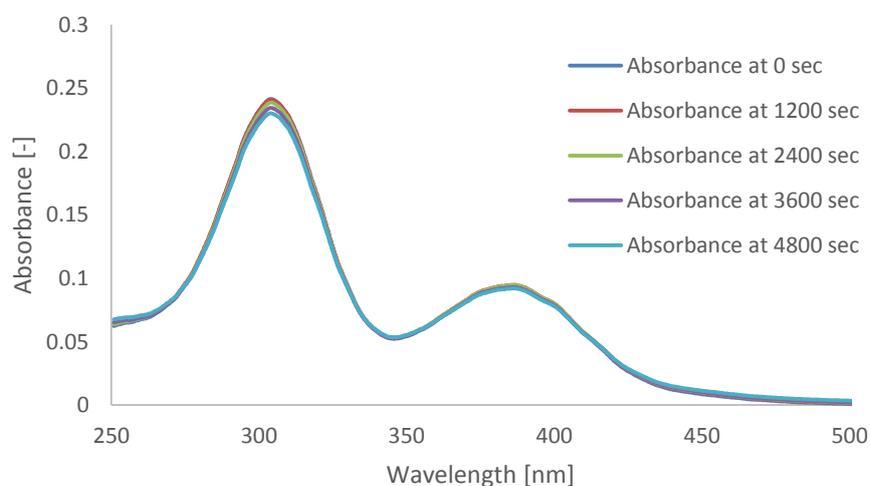


図 2.32 UV スペクトル経時変化(試験 10)

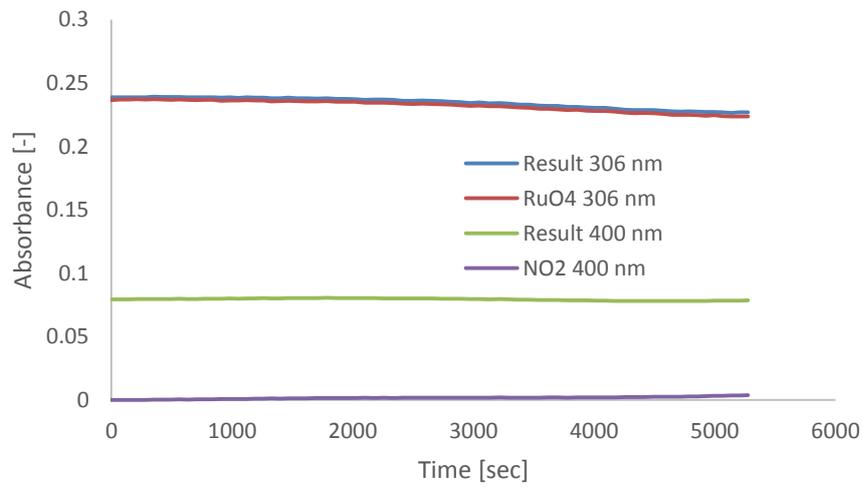


図 2.33 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 10)

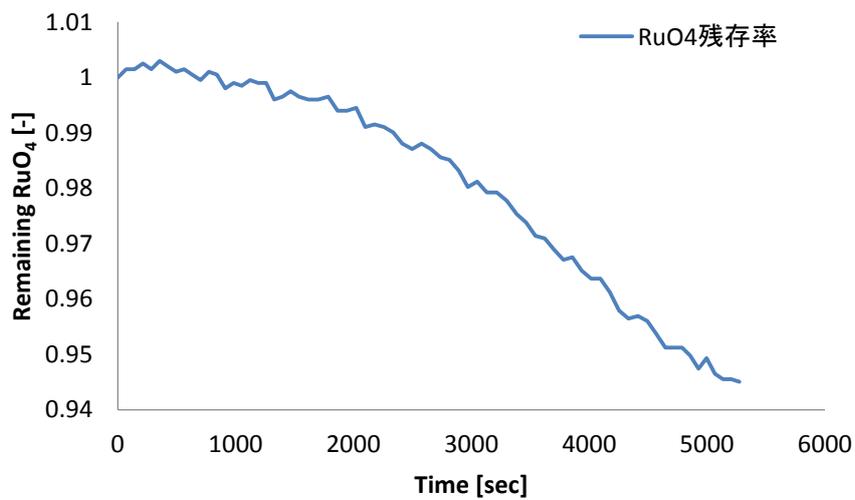


図 2.34 RuO₄の残存率経時変化(試験 10)

2.3.11. 試験 11(60 °C, Ru:HNO₃:H₂O = 1:0.1:500)

試験 11 は試験 2 の気相組成を用いて、60°Cで試験を行うものである。相対湿度 27~28% の条件となる。試験で得られた UV スペクトル経時変化を図 2.35 に、試験結果の 306 nm と 400 nm の吸光度経時変化およびスペクトル分離後の RuO₄(306 nm)と NO₂(400 nm)の吸光度の経時変化を図 2.36 に示す。また、試験開始時の RuO₄ の 306nm における吸光度を 1 とした、残存率経時変化を図 2.37 に示す。RuO₄ の減少が観測されたが、試験 9 と比較してその速度は遅かった。RuO₄ の分解反応は温度に影響を受けるという試験 10 での考察を支持する結果となった。

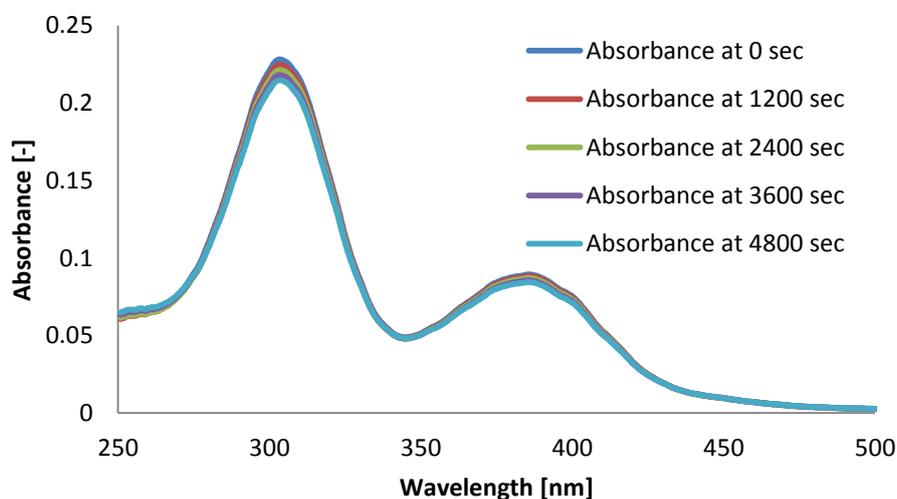


図 2.35 UV スペクトル経時変化(試験 11)

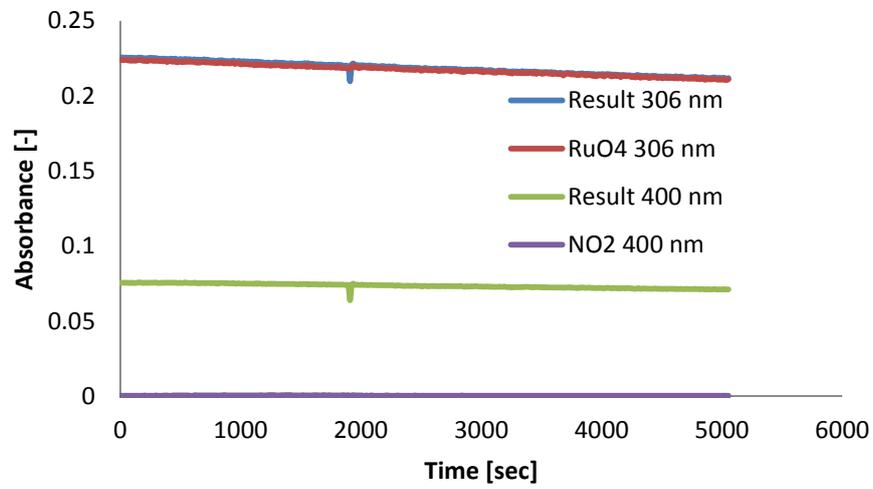


図 2.36 ピーク分離後 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 11)

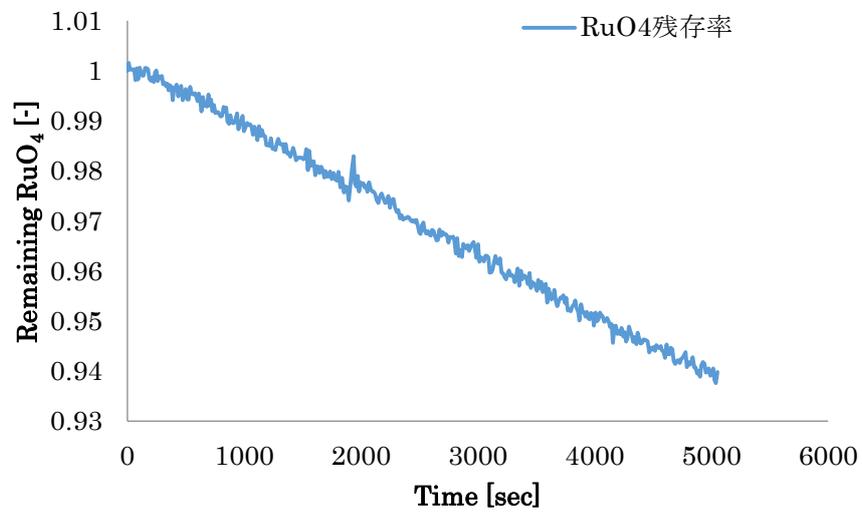


図 2.37 RuO₄の残存率経時変化(試験 11)

2.4. 考察

2.4.1. HNO₃当量とRu分解挙動の関係 (試験 1, 2, 3 比較)

HNO₃の化学当量をパラメータとした試験 1~3 の比較を図 2.38 に示す。RuO₄の減少速度を比較すると、硝酸の化学当量が少ない順に減少速度が大きい傾向が見られた。このことから、硝酸の化学当量と RuO₄の分解速度には相関があることが分かる。0.1~1 当量程度の HNO₃でもある程度 RuO₄は安定に存在しており、HNO₃には RuO₄の分解を強く阻害する効果があるものと考察される。既往の研究^{2-1,2-3,2-5}では、硝酸が RuO₄の分解産物を再酸化し、結果として RuO₄が系中に安定に存在していると考察しているが、本試験結果からはその様な傾向は観測されなかった。再酸化による再酸化が主たる安定化の要因であった場合、硝酸が消費された段階で RuO₄は試験 3 (HNO₃ = 0eq.) と同様の減少傾向を示す筈であるが、実際の試験結果はその様になっていない。硝酸が存在することで気相が酸化雰囲気になり、その様な系では RuO₄の分解が遅くなるために、気相中に RuO₄が保持される結果となったことが考えられる。

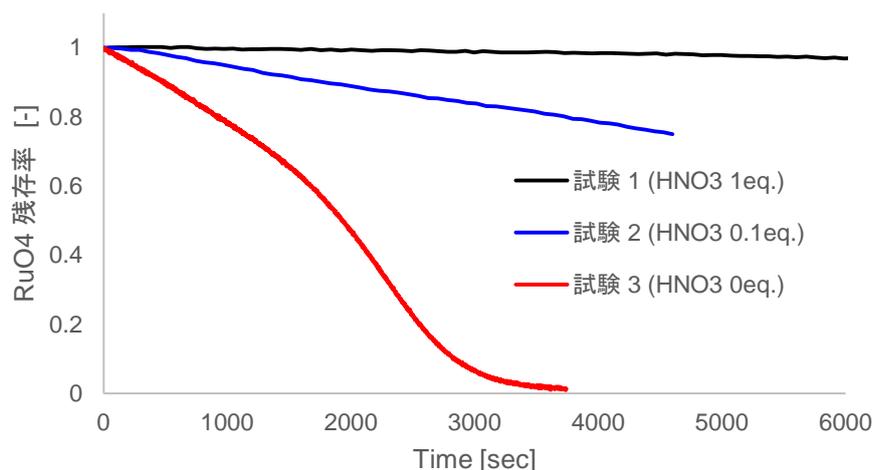


図 2.38 HNO₃当量とRu分解挙動の関係 (試験 1, 2, 3 比較)

2.4.2. NO₂ 当量と Ru 分解挙動の関係 (試験 2, 5, 6 比較)

NO₂ の化学当量をパラメータとした試験 2~6 の比較を図 2.39 に示す。RuO₄ の減少速度を比較すると、NO₂ の化学当量が多い順に減少速度が遅い傾向が見られた。このことから、NO₂ の化学当量と RuO₄ の分解速度には相関があることが分かる。数当量~10 当量程度の NO₂ でもある程度 RuO₄ が安定に存在しており、NO₂ には RuO₄ の分解を阻害する効果があるものと考察される。一方で、NO₂ の RuO₄ に対する安定化効果は HNO₃ よりも一桁以上弱いものであることが分かる。

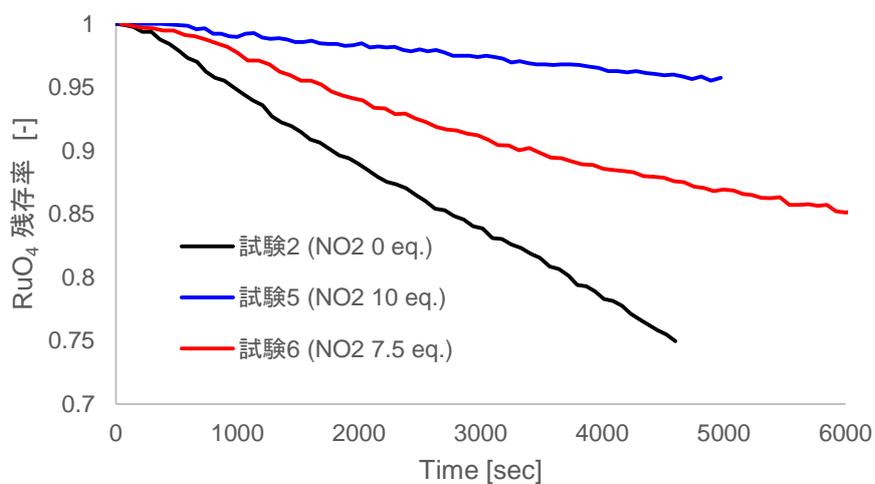


図 2.39 NO₂ 当量と Ru 分解挙動の関係 (試験 2, 5, 6 比較)

2.4.3. NO 当量と Ru 分解挙動の関係 (試験 6, 7, 8, 9 比較)

NO の化学当量をパラメータとした試験 6~9 の比較を図 2.40 に示す。RuO₄ の減少速度を比較すると、NO を添加していない試験 6 の分解速度よりも、NO を添加した試験 7~9 の分解速度が僅かながら遅く、NO にも微弱ながら RuO₄ の安定化効果が存在することを示唆する結果となった。NO と酸素が反応することで NO₂ が生成し、それが RuO₄ を安定化していることも考えられるが、試験 7~9 における NO₂ の生成量は試験 7 > 試験 8 > 試験 9 である一方で、試験 7~9 における RuO₄ の分解挙動には殆ど差が見られない。このことから、NO を添加した試験系の中では HNO₃ や NO₂ とは異なる RuO₄ の安定化効果がある可能性がある。しかしながら、蒸発乾固事象の中で生じると考えられる NO の量は HNO₃ や NO₂ と比べれば少量であり、本試験で観測された程度の効果であれば実事象での影響は支配的なものではなく、微弱なものであると考察される。

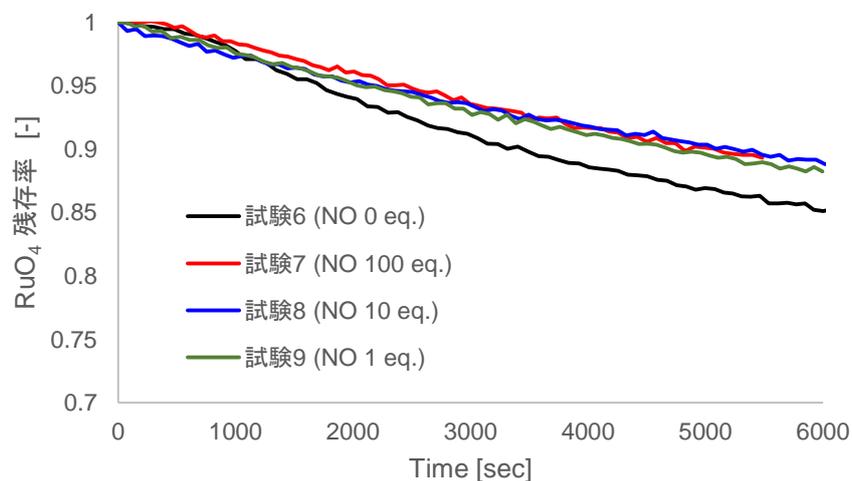


図 2.40 NO 当量と Ru 分解挙動の関係 (試験 6, 7, 8, 9 比較)

2.4.4. 試験温度と Ru 分解挙動の関係 (試験 2, 10, 11 比較)

温度をパラメータとした試験 2,10~11 の比較を図 2.41 に示す。RuO₄の減少速度を比較すると、温度が低い場合には速度が遅い傾向が見られた。すなわち、RuO₄の分解反応は温度が大きく影響する反応であることが分かる。温度が低い場合、RuO₄の分解速度が遅くなる傾向が観測された。ある温度までは概ね一定の分解速度を示し、それよりも高い場合には急速に分解が進む傾向が見られた。

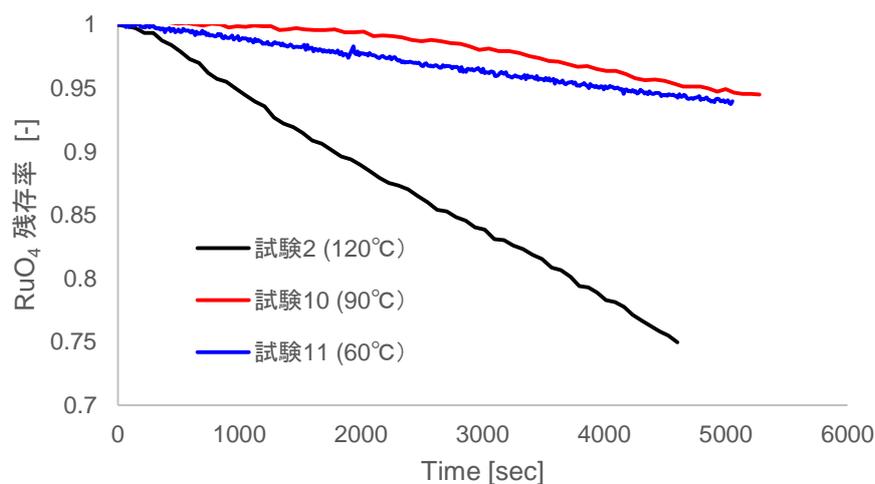


図 2.41 試験温度と Ru 分解挙動の関係 (試験 2, 10, 11 比較)

2.4.5. RuO₄分解速度定数の比較

表 2. 2 に試験条件と一次反応および零次反応として速度定数評価した結果を示す。反応速度を概観すると、影響が大きいパラメータは HNO₃ 当量、次いで NO₂ 当量、温度であることが分かる。零次反応として扱った方がフィッティングの結果は良いが、反応の実態を適切に取り扱えているかは不明瞭である。不均一反応や (自己) 触媒反応が発生している可能性があり、同じ反応モデルで比較することが不適切である可能性がある。

表 2.2 Ru 気相反応試験の試験条件と RuO₄ 分解速度定数の比較

試験 番号	Ru 供給速度 [mol/min]	温度条件 [°C]	HNO ₃	H ₂ O	NO ₂	NO	反応速度定数	
			[equiv. vs Ru]	[equiv. vs Ru]	[equiv. vs Ru]	[equiv. vs Ru]	1 次反応 [s ⁻¹]	零次反応 [mol · L ⁻¹ · s ⁻¹]
1	1.7×10 ⁻⁶	120	1	500	0	0	6.81 × 10 ⁻⁶	1.34 × 10 ⁻¹¹
2	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1	500	0	0	6.26 × 10 ⁻⁵	1.15 × 10 ⁻¹⁰
3	1.7×10 ⁻⁶	120	0	500	0	0	2.95 × 10 ⁻⁴	6.55 × 10 ⁻¹⁰
4	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1	500	100	0	-	-
5	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1	500	10	0	9.43 × 10 ⁻⁶	1.85 × 10 ⁻¹¹
6	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1	500	7.5	0	2.24 × 10 ⁻⁵	4.75 × 10 ⁻¹¹
7	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1	500	7.5	100	2.23 × 10 ⁻⁵	4.26 × 10 ⁻¹¹
8	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1	500	7.5	10	1.82 × 10 ⁻⁵	4.07 × 10 ⁻¹¹
9	1.7×10 ⁻⁶	120	0.1	500	7.5	1	2.14 × 10 ⁻⁵	4.47 × 10 ⁻¹¹
10	1.7×10 ⁻⁶	90	0.1	500	0	0	1.21 × 10 ⁻⁵	1.79 × 10 ⁻¹¹
11	1.7×10 ⁻⁶	60	0.1	500	0	0	1.28 × 10 ⁻⁵	2.56 × 10 ⁻¹¹

2.5. 本章の総括

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、蒸発乾固事故中の施設内の移行経路内に存在しうる気相条件として、NO_x (NO、NO₂)を含んだ硝酸含有水蒸気を採用し、気体状 RuO₄ の化学形変化挙動を評価した。試験結果として、以下の知見が得られた。

- ・ 0.1~1 当量の HNO₃ にも RuO₄ を気相中で安定化する効果が認められた。
- ・ NO₂ にも、HNO₃ よりも弱いですが、RuO₄ を気相中で安定化する効果が認められた。
- ・ このことは、従来提唱されてきた RuO₄ 分解産物の再酸化による安定化効果^{2-1,2-3,2-5}よりも、系が酸化雰囲気であることが RuO₄ の安定に重要であることを示唆している。
- ・ NO が共存する場合にも、微弱ながら RuO₄ の安定化効果が観測された。しかしながら化学当量と効果の相関は無く、HNO₃ や NO₂ とは異なる安定化機構があることが示唆される。しかしながら、H29 年度に実施された NO_x 発生量評価試験の結果から、NO の生成量は微量であり、実事象の中では支配的な影響は無いものと考察される。
- ・ 温度が低い場合、RuO₄ の分解速度が遅くなる傾向が観測された。ある温度までは概ね一定の分解速度を示し、それよりも高い場合には急速に分解が進む傾向が見られた。

2.6. 参考文献

- 2-1. 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).
- 2-2. Yoshida, N., Ohno, T., Amano, Y. & Abe, H. Migration behavior of gaseous ruthenium tetroxide under boiling and drying accident condition in reprocessing plant. *J. Nucl. Sci. Technol.* **55**, 599–604 (2018).
- 2-3. 平成29年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書(平成 30年 3月).
- 2-4. TASHIRO, S. *et al.* Release Characteristics of Ruthenium from Highly Active Liquid Waste in Drying Step [JAPANESE]. *Trans. At. Energy Soc. Japan* **14**, 227–234 (2015).
- 2-5. 平成27年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書(平成 28年 3月).

3. 気体状 Ru 化合物に由来した Ru エアロゾルの生成挙動の実験的評価

3.1. 概要

蒸発乾固事故時には、RuO₄等の気体状 Ru の放出があると想定されている。この気体状 Ru の一部が、移行経路中の気相条件によっては、RuO₂等の固体へ化学形・物理形変化し、エアロゾルとして移行することが報告されている^{3-1,3-2}。蒸発乾固事故時に、Ru が気体として施設内を移行するか、エアロゾルとして移行するのかは、経路内での Ru の移行率評価のみならず、フィルタ捕集の観点から施設外への放出割合を評価する上で重要な情報となりうる。そこで本研究では、RuO₄供給速度、水蒸気供給速度、反応管内ガス流速を同じ条件とし、滞留時間をパラメータとした試験および温度をパラメータとした Ru 気相部エアロゾル試験を実施した。各々の試験ではエアロゾル生成割合と Ru 由来粒子の粒径分布を評価した。

3.2. 試験

3.2.1. 試験条件の設定

試験条件を表 3.1 にまとめた。また、装置運用時のパラメータを表 3.2 にまとめた。一連の試験条件の中で、RuO₄供給速度(mol/min)、水蒸気(H₂O)供給速度(mol/min)、反応管内ガス流速(L/min)を同じ条件とし、滞留時間(min)をパラメータとした試験(試験 1~3)および温度(°C)をパラメータとした試験(試験 3~5)を実施した。反応管の個数を変えることで滞留時間を変化させた。反応管の後段に設置したガラスフィルタでエアロゾルを回収、反応管に沈着した Ru 量や、ガス吸収瓶①(後述)に回収された Ru の量から、エアロゾルの生成割合を評価した。また、反応管の後段に設置した粒径分布測定装置(SMPS)を用いて、生成したエアロゾルの粒径分布を評価した。

表 3.1 Ru 気相部エアロゾル移行試験条件

試験番号	Ru 供給速度 (mol/min)	試験時間 (min)	H ₂ O 化学当量 (equiv. vs Ru)	滞留時間 (min)	試験温度 (°C)
1	1.7×10 ⁻⁶	20	500	4.92	120
2	1.7×10 ⁻⁶	20	500	8.62	120
3	1.7×10 ⁻⁶	20	500	12.3	120
4	1.7×10 ⁻⁶	20	500	12.2	90
5	1.7×10 ⁻⁶	20	500	12.2	60

表 3.2 各試験における装置運用パラメーター一覧

	単位	試験 1	試験 2	試験 3	試験 4	試験 5
RuO ₄ キャリアガス流速	NL/min	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
水蒸気キャリアガス流速	NL/min	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
検体ガス キャリアガス流速	NL/min	0.10	0.10	0.10	0.13	0.16
合計 キャリアガス流速	NL/min	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
SMPS 用希釈ガス流速	NL/min	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
反応管長さ	cm	60	120	180	180	180
RuO ₄ 恒温槽温度	°C	-10	-10	-10	-10	-10
気体状 RuO ₄ 供給配管温度	°C	R.T.* ¹	R.T.	R.T.	R.T.	R.T.
コンデンサ温度	°C	130	130	130	100	70
恒温槽温度	°C	120	120	120	90	60
蒸気発生器 ヒーター温度	°C	150	150	150	150	150
混合器温度	°C	150	150	150	150	150
ガラスフィルタ 温度	°C	130	130	130	100	70

*¹ R.T.: Room Temperature

3.2.2. 試験装置

試験装置として、Ru 気相部エアロゾル移行試験装置を用いた(図 3.1)。本装置は水蒸気および RuO₄(g)を、乾燥空気をキャリアガスとして一定速度で供給可能な装置である。検体ガス(水蒸気、RuO₄(g)、キャリアガスの混合ガス)をガラス製の反応管(凝縮しない温度に加熱)へ供給することで、反応管内で Ru エアロゾルを生成させるよう設計した。反応管以降の流路は 2 つに分岐しており、一方はガラス繊維フィルタ(ADVANTEC、86R)、もう一方は Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS、TSI 社製 3936L86)に接続されている。この 2 つの流路を切り替えることで、エアロゾルの回収(エアロゾル生成割合の評価)とエアロゾル粒径分布の評価を行うことが可能である。SMPS へ検体ガスを供給する際には室温付近まで冷却する必要があることから、蒸気凝縮が生じないよう希釈ガスを添加した上で SMPS へのガス供給を行う仕様としている。SMPS 側で検体ガスの一部を吸引回収し、残りのガスは排気系統へ供給される流路とすることで、装置内圧の変動を抑える仕様としている。

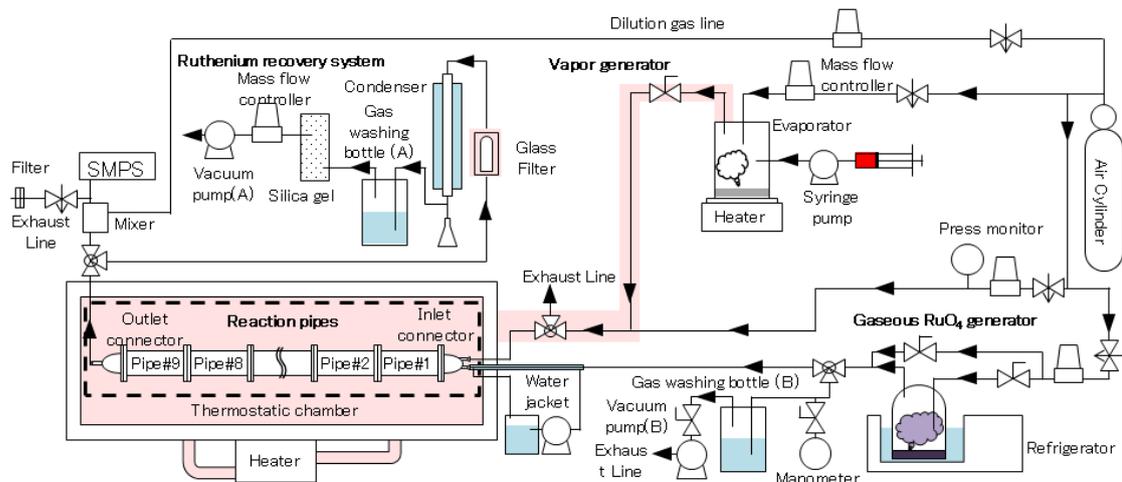


図 3.1 Ru 気相部エアロゾル移行試験装置の概略図

3.2.3. 試験方法

(1) 暖機運転および気体状 RuO₄ 発生量評価

試験前に約 5 g の固体 RuO₄ を気体状 RuO₄ 発生器のガラス容器に入れ、-80 °C で冷却・保存を行った。また、反応管が収められた恒温槽の温度を 150 °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 °C に設定した。気体状 RuO₄ 発生器の冷却器の冷媒が -10 °C になったことを確認した後、固体 RuO₄ が収められたガラス容器を冷媒の中に浸漬させ、1 時間程度放置することで発生器内を定常状態とした。その後 RuO₄ キャリアガス（乾燥空気）を用いて、気体状 RuO₄ を約 10 分間ドレイン側ガス吸収瓶（300 mL 0.1 mol/L NaOHaq.）へ供給し、気体状 RuO₄ の供給速度の安定を待った。気体状 RuO₄ の発生速度を評価するため、気体状 RuO₄ 発生器に直接接続されたガス吸収瓶（300 mL 0.1 mol/L NaOHaq.）へ、気体状 RuO₄ を試験条件と同様のキャリアガス流速で 10 分間供給した。この際、水頭圧により装置内圧が変化しないよう、マンメーターによる圧力差の評価と、吸引ポンプとニードルバルブを用いた内圧調整を実施した。回収後の Ru 吸収液中の Ru 濃度は ICP-MS を用いて定量分析した。蒸気発生器からの蒸気発生については、ドレイン用の回収系に蒸気を供給し、目測で水蒸気の発生を確認した。暖機運転中に生じた水蒸気は、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) Ru の供給とエアロゾルの発生

気体状 Ru 発生器および蒸気発生器のセットアップが終了した後に、気体状 Ru と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（水蒸気 + 気体状 RuO₄ + キャリアガス（乾燥空気）の混合気体）を供給した（表 3.2）。恒温槽内温度が 150 °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。検体ガスを所定時間供給する間の内圧調整は、Ru 回収系のガス吸収瓶に接続された吸引ポンプの流量をマスフローコントローラーにより制御することでを行い、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) Ru エアロゾルのガラスフィルタによる回収操作

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

(4) Ru エアロゾルの SMPS による分析操作

(3)の操作を行う間、希釈ガス（乾燥空気）のみを SMPS へ供給し、装置の動作確認を行った。(3)の操作後、バルブの切り替えにより SMPS へ検体ガスを供給した。希釈ガスとの混合や、蒸気凝縮が発生していないことを目測で確認しながら、SMPS 側へ検体ガスが供給した。分析に用いた SMPS の設定は以下の通りである(表 3.3)。

表 3.3 SMPS 分析装置パラメータ

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

(5) 装置のシャットダウン及び反応管・ガラスフィルタ中 Ru の回収/分析

(4)操作の終了後、気体状 RuO₄ の供給を停止し、20 分間キャリアガスおよび水蒸気を反応管内へ供給した。その後 20 分間乾燥空気のみを反応管内へ供給し、水蒸気の掃気を行った。室温付近まで恒温槽内温度を下げた後に、反応管、ガラスフィルタ、ガス洗浄瓶、コンデンサの凝縮液等を回収した。回収した装置の各部位は 1.0 mol/L の硝酸水溶液と超純水による洗浄を行い、反応管の内壁に沈着した水溶性 Ru (RuO₄を想定) 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サンプリング用チャック袋入れ、Ru 溶出液 (5 g/L ペルオキシ二硫酸カリウム in 0.2 mol/L KOH 水溶液) 1.0 L に 1 日以上浸漬することで、内壁に沈着した不溶性 Ru (RuO₂を想定) を回収した。その他の配管類やガラスフィルタについても、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。各検体中に含まれる Ru 量の分析は、ICP-MS (Perkin-Elmer ELAN DRC-e) を用いて行った。

(6) アルカリ溶融

Ru の回収操作中に生じた不要残渣はフィルタにて全量を回収した。フィルタの約半分を分析に供した。切断したフィルタを磁製のつぼ内で灰化し、そこへ 1 g の過酸化ナトリウム粉末を添加し、電気炉内で 1 時間加熱した (400 °C)。一旦るつぼを取り出し、ガラス棒でペースト状になった検体を攪拌し、750°C に設定した電気炉内で 10 分間加熱した。液体になった検体をよく攪拌し、室温まで空冷した。その後るつぼ内に超純水 10 ml を添加し、検体を溶解した。

3.3. 試験結果

3.3.1. 試験 1 (120℃, 反応管 60 cm)

試験 1 は非凝縮条件(120℃)の下、滞留時間を約 5 分と、全条件中最も短い条件で実施した試験である。試験装置各部位で回収された Ru の分布を表 3.4 に示す。なお、他の試験結果と比較しやすいように、横軸のスケールを 200 cm で統一した表記としている。また、反応管内の沈着 Ru 量の分布を図 3.2 に、検体ガス中のエアロゾルの粒径分布を図 3.3 に示す。供給した Ru の 81% 以上が反応管に沈着し、およそ 19%がエアロゾルとしてガラスフィルタに回収された。コンデンサで回収された Ru の割合はほぼゼロであった。反応管内の Ru 分布では、後段部の回収率が高い結果になった。また、反応管に沈着した Ru のうち、Ru 溶出液では溶解しない Ru 残渣が得られたため、アルカリ溶融で可溶化して定量分析に供した。特に反応管後段で不溶残渣が発生した。これは沈着 Ru の化学形に違いがあることを示唆する結果である。例えば RuO_2 と $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のような、水和の状態が異なる事が考察される。

試験 1 における検体ガス等の SMPS を用いた分析結果を図 3.3 に示す。検体として水蒸気 + 希釈用ガス(乾燥空気ボンベ由来)のみを用いた場合にはシグナルがほぼゼロを示した。この結果から、外部からのエアロゾルの流入が少ない系で試験を実施していることが示された。一方、Ru を含む水蒸気(検体ガス)を供給した場合には約 70~80 nm 付近にピークを持つエアロゾルが観測された。

表 3.4 試験装置内 Ru 分布 (試験 1)

部位	移行距離 (cm)	Ru 回収量 (アルカリ溶融分 ^{※2}) (μmol)	Ru 回収割合 (アルカリ溶融分) (%)	Ru 回収割合 (積算%)
Inlet	5	1.79	8.83	8.83
Pipe #1	20	1.93	9.53	18.36
Pipe #2	40	1.82	8.98	27.34
Pipe #3	60	4.45 (1.79)	21.94 (8.84)	49.29
Outlet	65	2.41 (1.04)	11.88 (5.13)	61.16
out 配管		4.09 (1.23)	20.19 (6.15)	81.35
Condenser(x2) ^{※1}	-	0.00	0.00	81.35
Filter(x2) ^{※1}	-	3.78	18.65	100.00
Absorbent(x2) ^{※1}		0	0	100.00
Summary		20.28	100	

※1 SMPS への供給中の時間分を見込値として考慮し、2 倍量とした。

※2 各値の中に含まれる Ru の量。

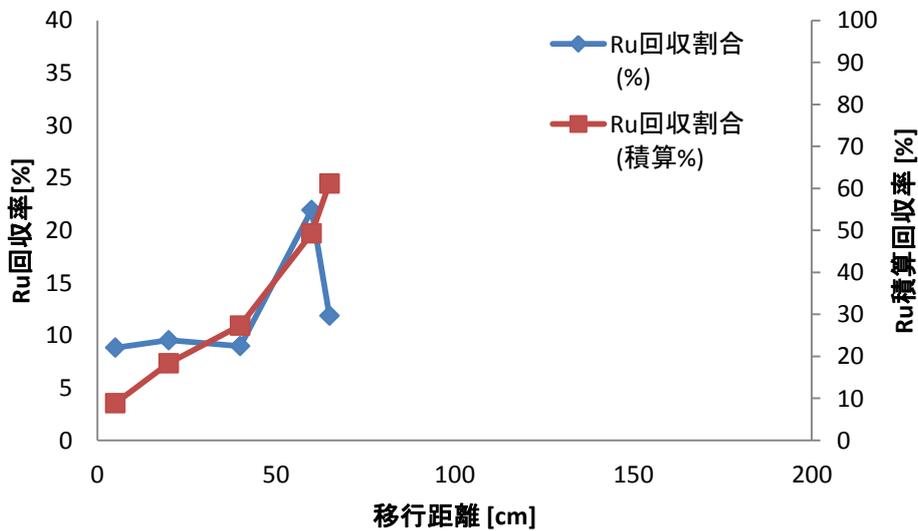


図 3.2 反応管内 Ru 分布 (試験 1)

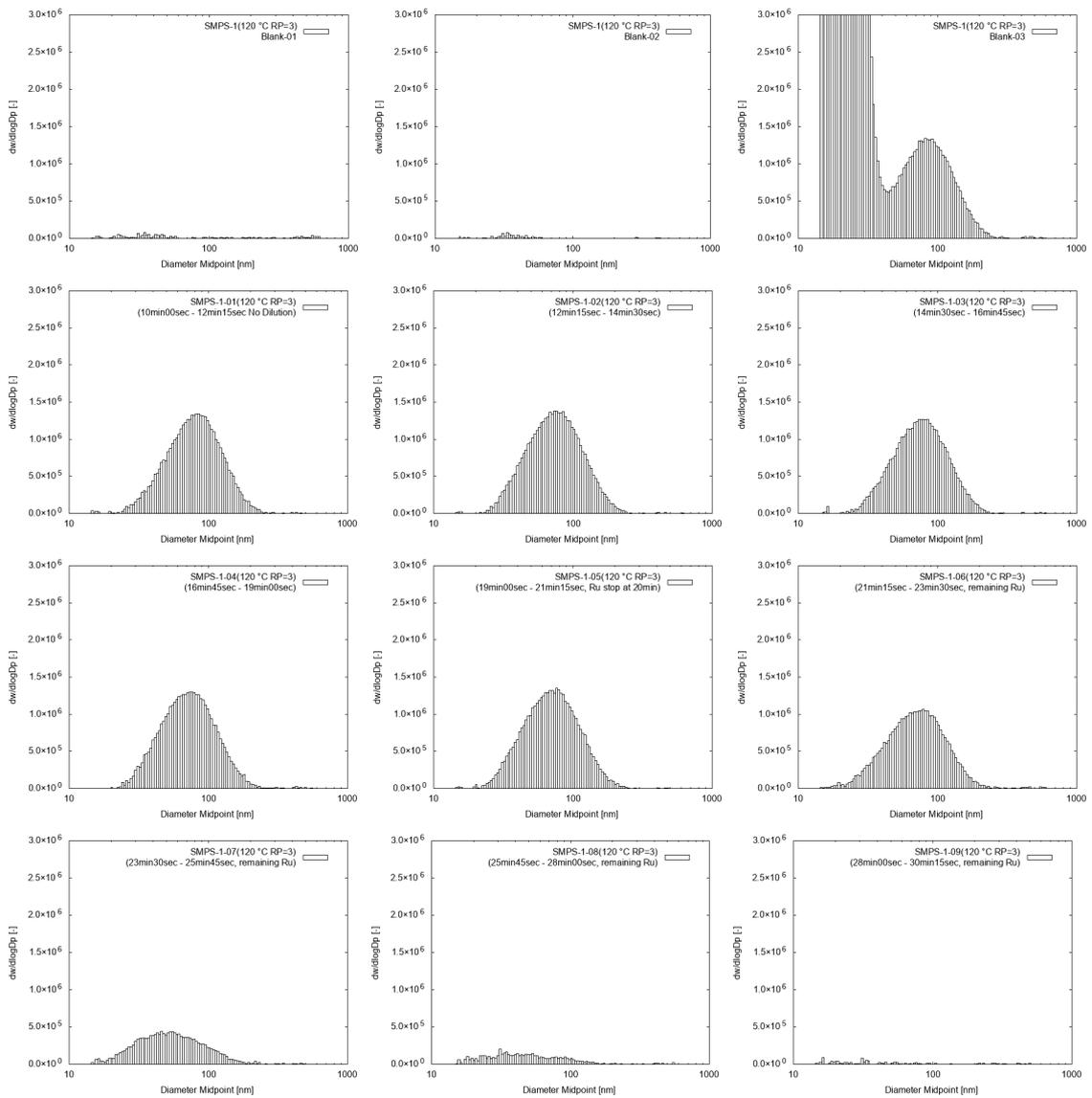


図 3.3 各時間における検体ガス粒径分布(試験 1)

3.3.2. 試験 2 (120℃, 反応管 120 cm)

試験 2 は非凝縮条件 (120℃) の下、滞留時間を約 9 分と、試験 1 よりも長い滞留時間で試験を実施したものである。試験装置各部位で回収された Ru の分布を表 3.5 に、反応管内の沈着 Ru 量の分布を図 3.4 に示す。供給した Ru の 90%程度が反応管に沈着し、およそ 10%がエアロゾルとしてガラスフィルタに回収された。コンデンサおよびガス吸収瓶では Ru はほとんど回収されなかった。また試験 1 と同様に、反応管に沈着した Ru のうち、Ru 溶出液では溶解しない Ru 残渣が得られた。この不溶残渣をアルカリ溶融で可溶化し、定量分析に供した。

試験 2 における検体ガス等の SMPS を用いた分析結果を図 3.5 に示す。検体として水蒸気 + 希釈用ガス (乾燥空気ボンベ由来) のみを用いた場合にはシグナルがほぼゼロを示した。この結果から、外部からのエアロゾルの流入が少ない系で試験を実施していることが示された。一方、Ru を含む水蒸気 (検体ガス) を供給した場合には約 80~90 nm 付近にピークを持つエアロゾルが観測された。試験 1 よりも平均粒子径がやや大きい結果となり、滞留時間の差が粒子径に影響を与える事が分かった。これは滞留時間が伸びることで粒子の凝集が発生した結果と考えられる。

表 3.5 試験装置内 Ru 分布 (試験 2)

部位	移行距離 (cm)	Ru 回収量 (アルカリ溶融分 ^{※2}) (μmol)	Ru 回収割合 (アルカリ溶融分) (%)	Ru 回収割合 (積算%)
Inlet	5	1.11	6.77	6.77
Pipe #1	20	3.94 (1.13)	23.98 (6.87)	30.75
Pipe #2	40	1.24 (0.52)	7.58 (3.18)	38.33
Pipe #3	60	1.39 (0.65)	8.44 (3.98)	46.76
Pipe #4	80	1.27 (0.68)	7.73 (4.11)	54.50
Pipe #5	100	2.00 (0.93)	12.19 (5.64)	66.69
Pipe #6	120	1.40 (0.67)	8.50 (4.05)	75.19
Outlet	125	1.08 (0.40)	6.59 (2.44)	81.78
out 配管		1.34 (0.54)	8.18 (3.26)	89.96
Condenser(x2) ^{※1}		0.00	0.00	89.96
Filter(x2) ^{※1}		1.65	10.04	100.00
Absorbent(x2) ^{※1}		0	0	100.00
Summary		16.43		

※1 SMPS への供給中の時間分を見込値として考慮し、2 倍量とした。

※2 各値の中に含まれる Ru の量。

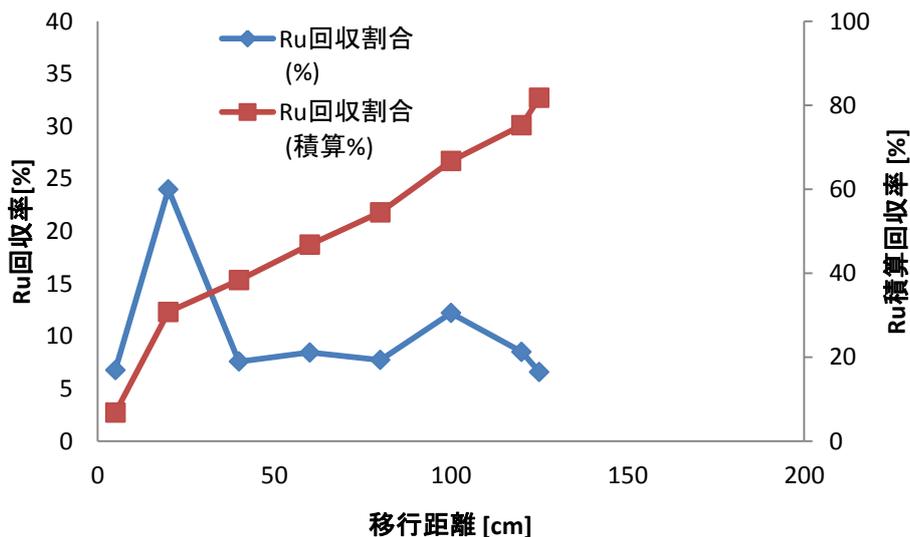


図 3.4 反応管内 Ru 分布 (試験 2)

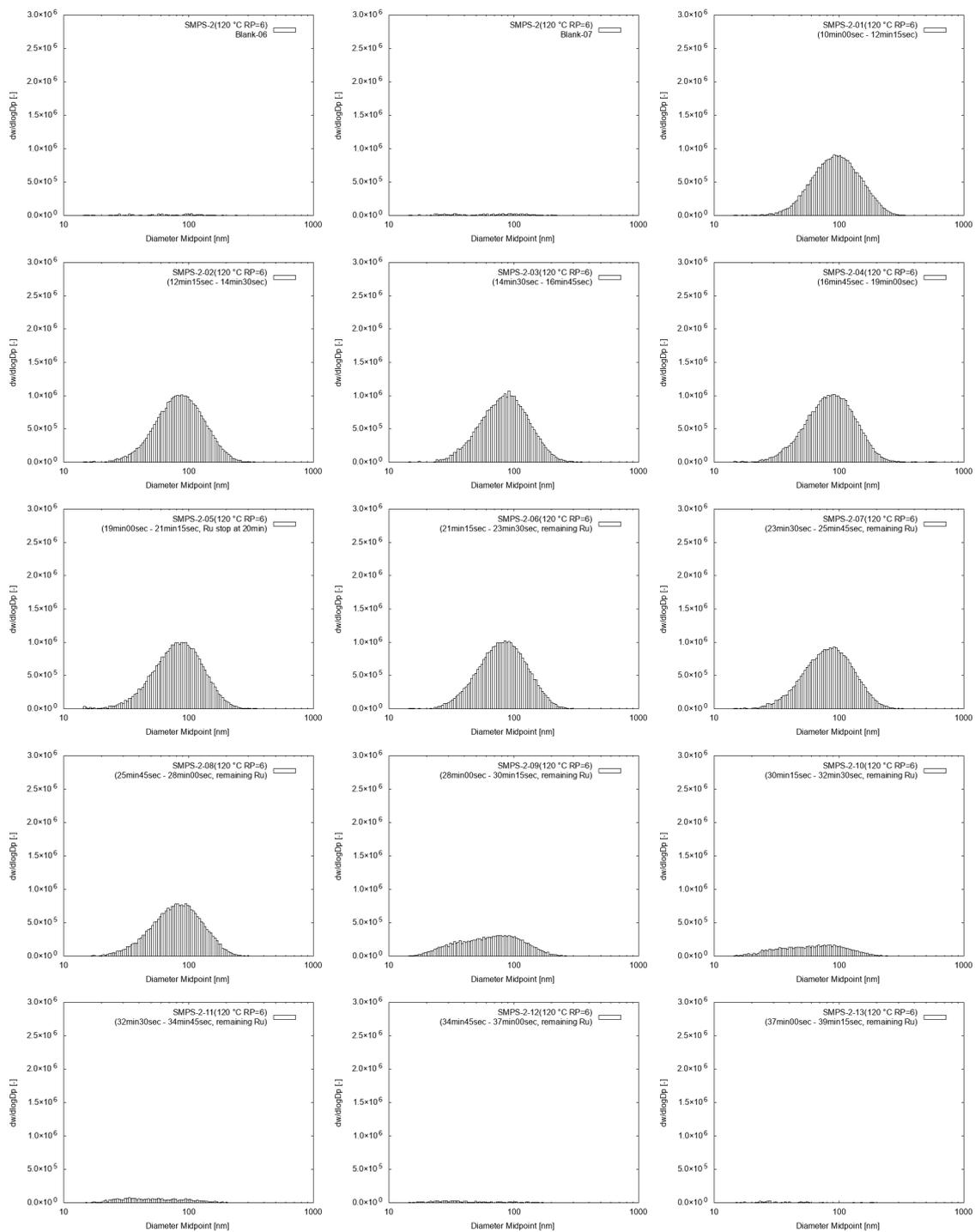


図 3.5 各時間における検体ガス粒径分布(試験 2)

3.3.3. 試験 3 (120℃, 反応管 180 cm)

試験 3 は非凝縮条件(120℃)の下、滞留時間を約 12 分と、試験 1、2 よりも長い滞留時間で試験を実施したものである。試験装置各部位で回収された Ru の分布を表 3.6 に、反応管内の沈着 Ru 量の分布を図 3.6 に示す。

供給した Ru の 96.5%以上が反応管に沈着し、およそ 3.5%がエアロゾルとしてガラスフィルタに回収された。コンデンサおよびガス吸収瓶では Ru はほとんど回収されなかった。また試験 1、試験 2 と同様に、反応管に沈着した Ru のうち、Ru 溶出液では溶解しない Ru 残渣が得られた。この不溶残渣をアルカリ溶融で可溶化し、定量分析に供した。本試験においても、反応管後段で不溶残渣が発生していた。

試験 3 における検体ガス等の SMPS を用いた分析結果を図 3.7 に示す。検体として水蒸気 + 希釈用ガス(乾燥空気ボンベ由来)のみを用いた場合にはシグナルがほぼゼロを示した。この結果から、外部からのエアロゾルの流入が少ない系で試験を実施していることが示された。一方、Ru を含む水蒸気(検体ガス)を供給した場合には約 90~100 nm 付近にピークを持つエアロゾルが観測された。試験 1、試験 2 よりも平均粒子径がやや大きい結果となり、滞留時間の差が粒子径に影響を与える事が分かる。これは試験 2 の場合と同様に、滞留時間が伸びることで粒子の凝集が発生したためであると考察される。

表 3.6 試験装置内 Ru 分布 (試験 3)

部位	移行距離 (cm)	Ru 回収量 (アルカリ溶融分 ^{※2}) (μmol)	Ru 回収割合 (アルカリ溶融分) (%)	Ru 回収割合 合 (積算%)
Inlet	5	4.75	23.17	23.17
Pipe #1	20	6.69	32.63	55.80
Pipe #2	40	2.65	12.94	68.73
Pipe #3	60	0.81 (0.21)	3.94 (1.02)	72.67
Pipe #4	80	0.49 (0.12)	2.39 (0.59)	75.06
Pipe #5	100	0.65 (0.18)	3.17 (0.88)	78.23
Pipe #6	120	0.34 (0.11)	1.68 (0.54)	79.91
Pipe #7	140	0.48 (0.13)	2.34 (0.63)	82.25
Pipe #8	160	0.71 (0.20)	3.45 (0.98)	85.70
Pipe #9	180	1.11 (0.43)	5.41 (2.10)	91.11
Outlet	185	0.63 (0.15)	3.05 (0.73)	94.16
out 配管		0.48 (0.12)	2.34 (0.59)	96.49
Condenser(x2) ^{※1}		0.00	0.01	96.51
Filter(x2) ^{※1}		0.72	3.49	100.00
Absorbent(x2) ^{※1}		0	0	100.00
Summary		20.51		

※1 SMPS への供給中の時間分を見込値として考慮し、2 倍量とした。

※2 各値の中に含まれる Ru の量。

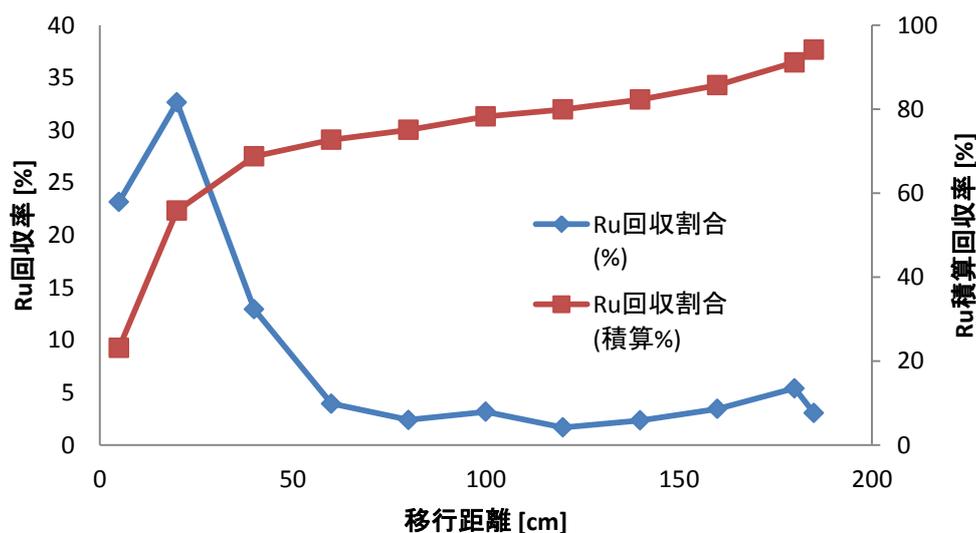


図 3.6 反応管内 Ru 分布 (試験 3)

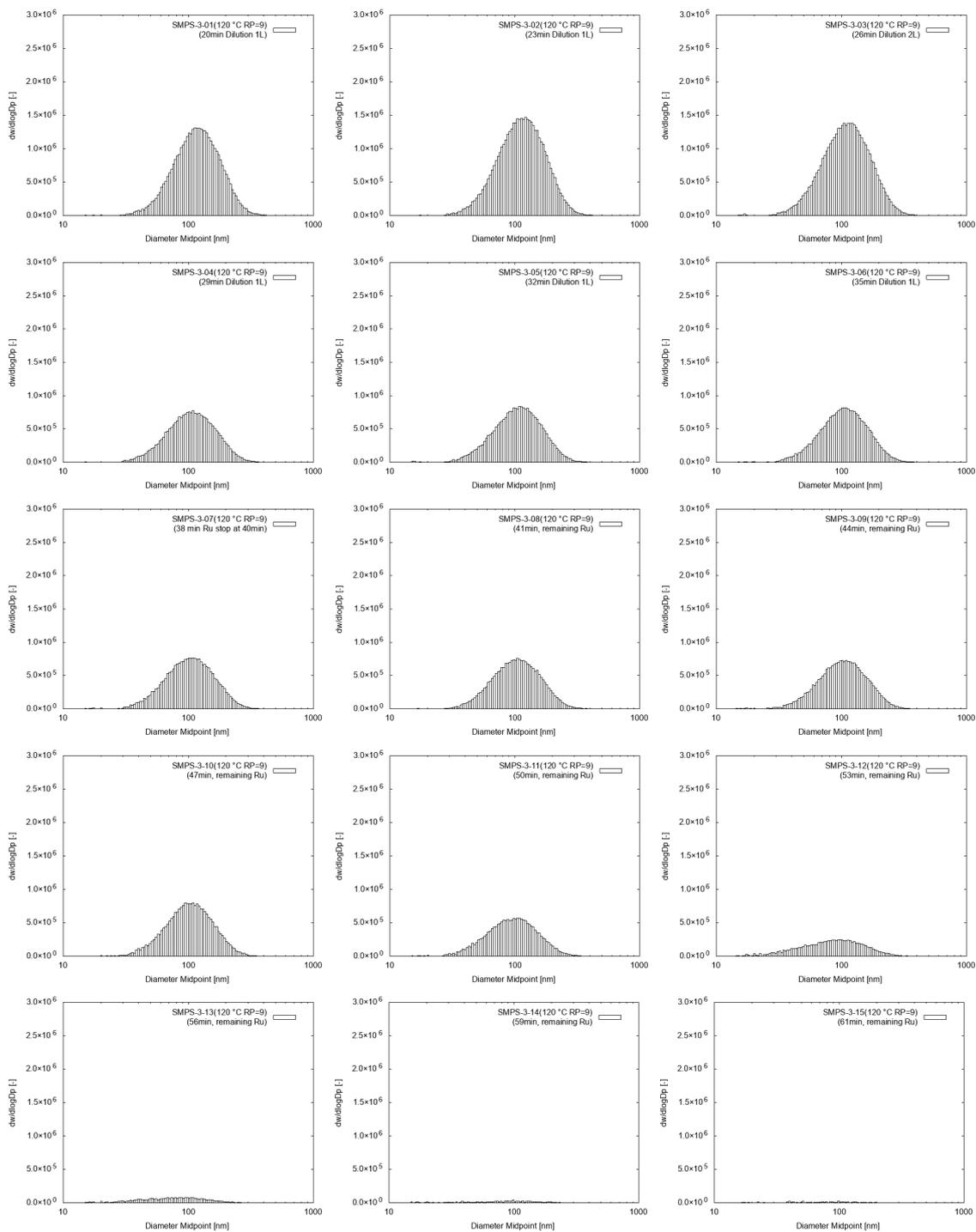


図 3.7 各時間における検体ガス粒径分布(試験 3)

3.3.4. 試験 4 (90°C, 反応管 180 cm)

試験 4 は水蒸気の凝縮が発生する温度条件(90°C)の下、試験 3 と同一の Ru および H₂O 供給速度、かつ滞留時間を同一とした試験である。ただし、H₂O の供給速度は、90°C では凝縮が発生する供給速度ではなく、湿度 8%程度となるような非凝縮条件の試験としている。試験装置各部位で回収された Ru の分布を表 3.7 に、反応管内の沈着 Ru 量の分布を図 3.8 に示す。

供給した Ru の 40%程度が反応管に沈着し、およそ 3.7%がエアロゾルとしてガラスフィルタに回収され、およそ 0.2%がコンデンサ内に回収される結果となった。また、ガス吸収瓶で 55%程度の Ru が回収された。なお、本試験では Ru の回収時に不要残渣は発生しなかった。

試験 4 における検体ガス等の SMPS を用いた分析結果を図 3.9 に示す。検体として水蒸気 + 希釈用ガス(乾燥空気ボンベ由来)のみを用いた場合にはシグナルがほぼゼロを示した。この結果から、外部からのエアロゾルの流入が少ない系で試験を実施していることが示された。一方、Ru を含む水蒸気(検体ガス)を供給した場合には約 80~90 nm 付近にピークを持つエアロゾルが観測された。試験 3 よりも平均粒子径がやや小さい結果となり、移行経路内の温度の差が粒子径に影響を与える事が分かった。なお、試験 3 と試験 4 は滞留時間がほぼ同一の条件となるよう調整している。また、粒子径が小さい領域にもエアロゾルが検出された。主ピークと同様に、Ru の供給中に検出され、Ru の供給を停止するとともにピーク強度が減少することから、このピークも Ru 由来のものと考察される。本試験では試験 3 よりも低温で試験を行っていることから、ガス状 Ru の一部が SMPS に接続された配管内でエアロゾルを形成し、それが検出された可能性がある。

表 3.7 試験装置内 Ru 分布 (試験 4)

部位	移行距離 (cm)	Ru 回収量 (μmol)	Ru 回収割合 (%)	Ru 回収割合 (積算%)
Inlet	5	0.28	1.67	1.67
Pipe #1	20	0.41	2.45	4.13
Pipe #2	40	0.41	2.43	6.56
Pipe #3	60	0.36	2.14	8.70
Pipe #4	80	0.49	2.92	11.62
Pipe #5	100	0.43	2.55	14.17
Pipe #6	120	0.79	4.69	18.86
Pipe #7	140	0.48	2.83	21.68
Pipe #8	160	0.95	5.62	27.30
Pipe #9	180	1.17	6.93	34.24
Outlet	185	0.89	5.29	39.53
out 配管		0.33	1.98	41.51
Condenser (x2) ※ ¹		0.04	0.23	41.74
Filter (x2) ※ ¹		0.62	3.69	45.43
Absorbent (x2) ※ ¹		9.22	54.57	100.00
Summary		16.90	100.00	

※¹ SMPS への供給中の時間分を見込値として考慮し、2 倍量とした。

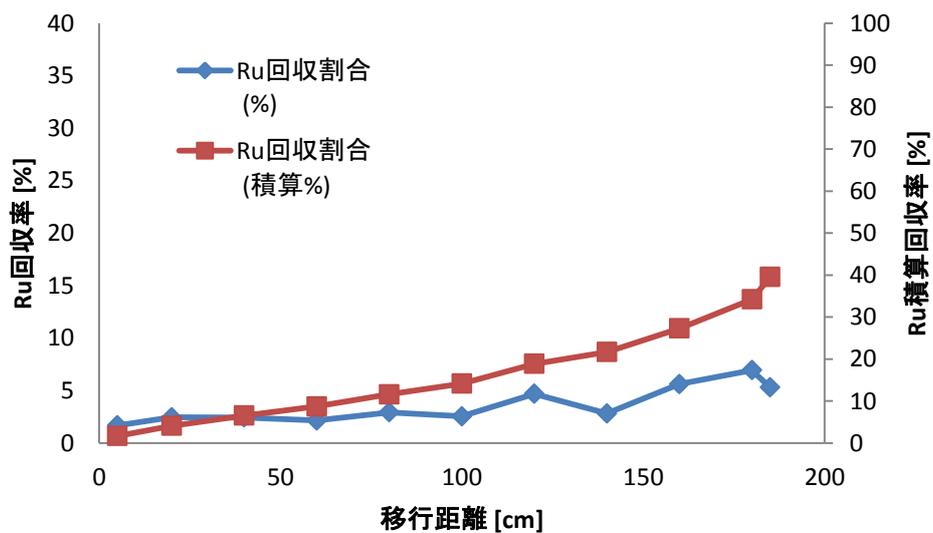


図 3.8 反応管内 Ru 分布 (試験 4)

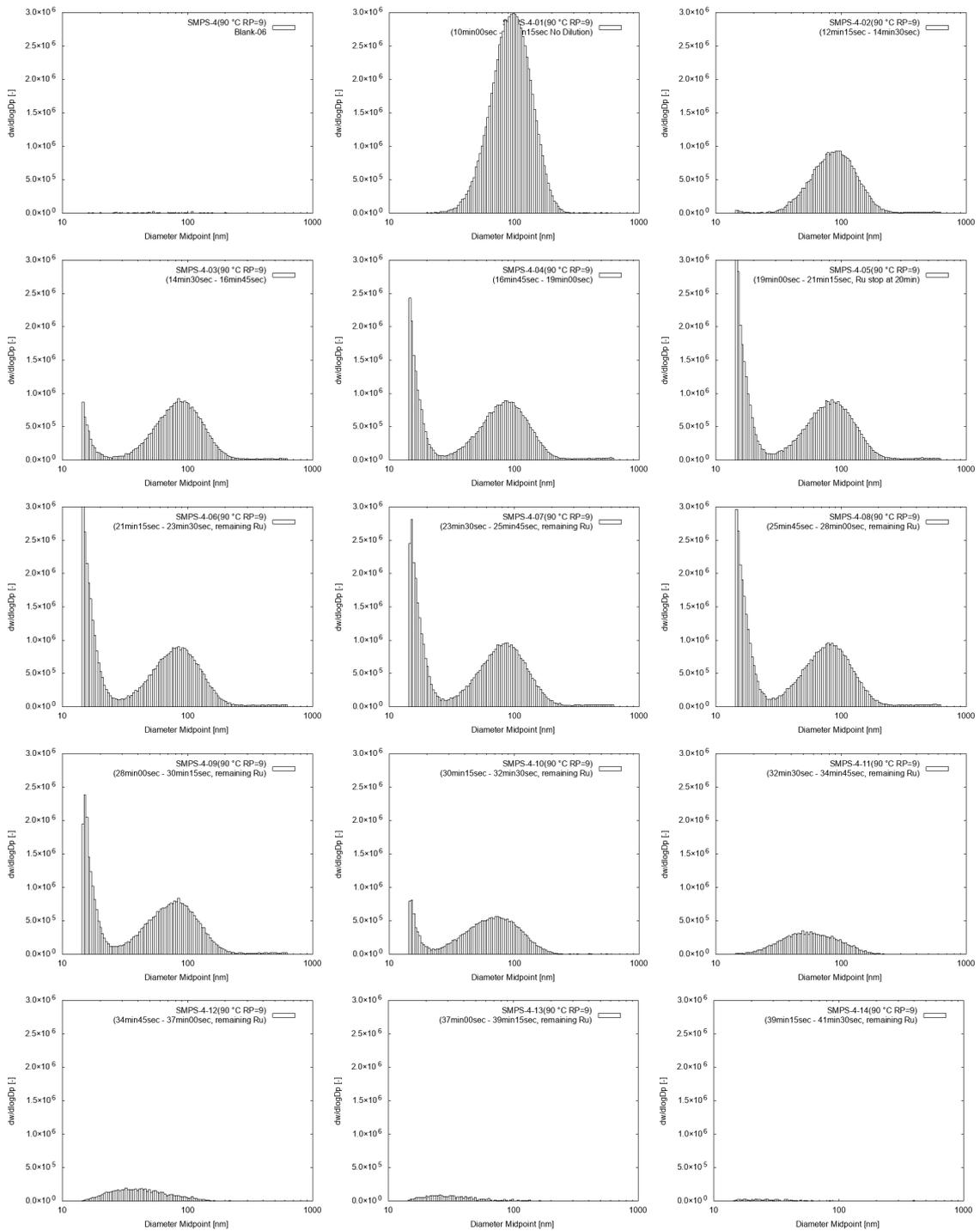


図 3.9 各時間における検体ガス粒径分布(試験 4)

3.3.5. 試験 5 (60℃, 反応管 180 cm)

試験 5 は水蒸気の凝縮が発生する温度条件 (60℃) の下、試験 3、試験 4 と同一の Ru および H₂O 供給速度、かつ滞留時間を同一とした試験である。ただし H₂O の供給速度は 60℃ では凝縮が発生するものではなく、湿度 26% 程度の空気となる、非凝縮条件の試験としている。試験装置各部位で回収された Ru の分布を表 3.8 に、反応管内の沈着 Ru 量の分布を図 3.10 に示す。

供給した Ru の 30% 程度が反応管に沈着し、およそ 30% がエアロゾルとしてガラスフィルタに回収され、およそ 1.2% がコンデンサ内に回収される結果となった。また、40% 程度の Ru がガス吸収瓶で回収された。なお、本試験では Ru の回収時に不溶残渣は発生しなかった。

試験 5 における検体ガス等の SMPS を用いた分析結果を図 3.11 に示す。検体として水蒸気 + 希釈用ガス (乾燥空気ポンプ由来) のみを用いた場合にはシグナルがほぼゼロを示した。この結果から、外部からのエアロゾルの流入が少ない系で試験を実施していることが示された。一方、Ru を含む水蒸気 (検体ガス) を供給した場合には約 75~85 nm 付近にピークを持つエアロゾルが観測された。試験 3、試験 4 よりも平均粒子径がやや小さい結果となり、移行経路内の温度の差が粒子径に影響を与える事が分かった。なお、試験 3~試験 5 は滞留時間がほぼ同一の条件となるよう調整している。また、試験 4 と同様に、粒子径が小さい領域にもエアロゾルが検出された。主ピークと同様に、Ru の供給中に検出され、Ru の供給を停止するとともにピーク強度が減少することから、このピークも Ru 由来のものと考察される。本試験では試験 4 よりも低温で試験を行っている。試験 4 よりもこの粒子径の小さい領域のピーク強度が強いことから、ガス状 Ru の一部が SMPS に接続された配管内でエアロゾルを形成し、検出されたという、試験 4 での考察が支持される結果となった。

表 3.8 試験装置内 Ru 分布 (試験 5)

部位	移行距離 (cm)	Ru 回収量 (μmol)	Ru 回収割合 (%)	Ru 回収割合 (積算%)
Inlet	5	0.51	1.57	1.57
Pipe #1	20	1.07	3.26	4.83
Pipe #2	40	0.94	2.87	7.70
Pipe #3	60	0.82	2.49	10.19
Pipe #4	80	0.87	2.66	12.85
Pipe #5	100	0.74	2.26	15.10
Pipe #6	120	0.84	2.56	17.66
Pipe #7	140	0.89	2.70	20.37
Pipe #8	160	0.81	2.46	22.83
Pipe #9	180	0.83	2.54	25.37
Outlet	185	0.46	1.40	26.77
out 配管		0.62	1.89	28.66
Condenser(x2) ※ ¹		0.39	1.20	29.85
Filter(x2) ※ ¹		9.76	29.76	59.62
Absorbent(x2) ※ ¹		13.24	40.38	100.00
Summary		32.80	100.00	

※¹ SMPS への供給中の時間分を見込値として考慮し、2 倍量とした。

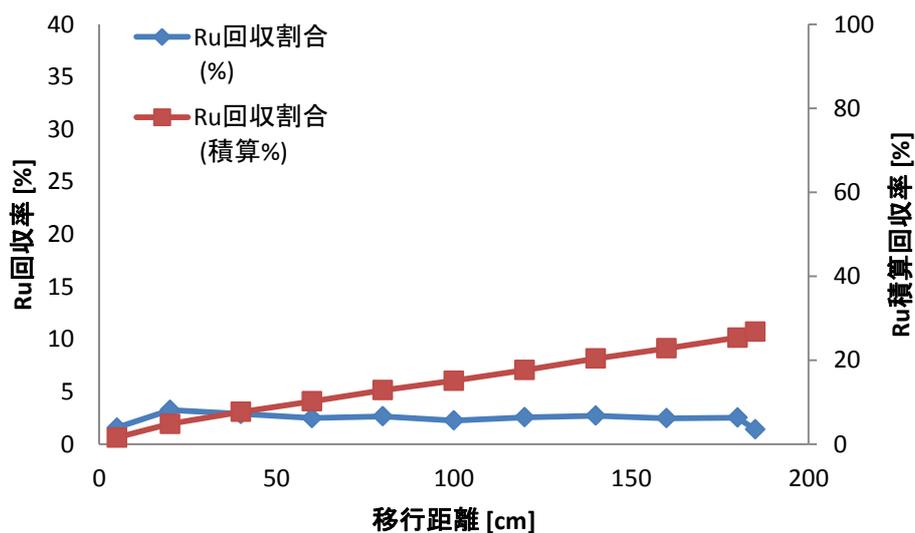


図 3.10 反応管内 Ru 分布 (試験 5)

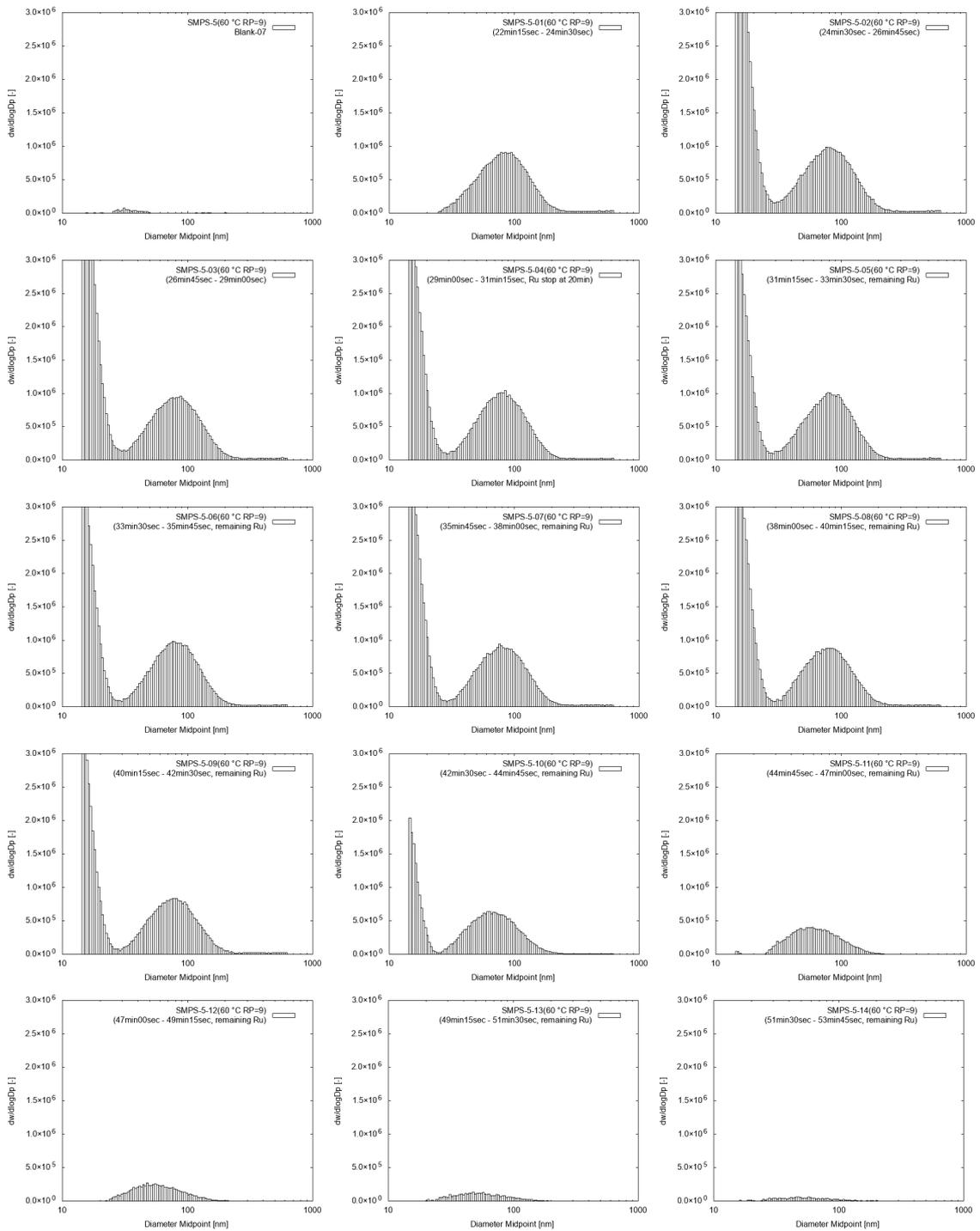


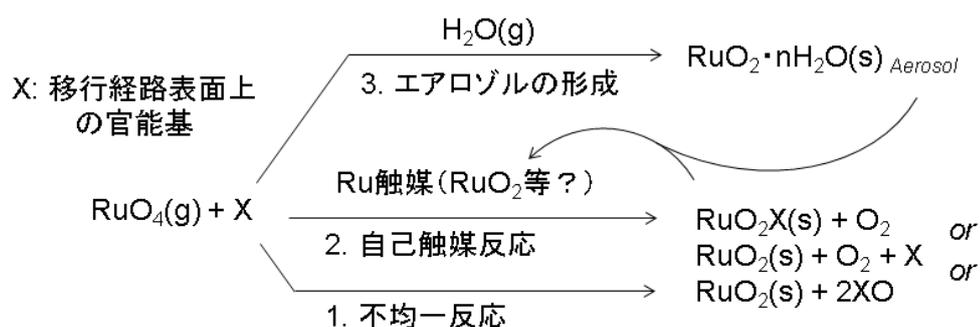
図 3.11 各時間における検体ガス粒径分布(試験 5)

3.4. 考察

3.4.1. エアロゾルの生成と移行

既往の試験結果^{3-1,3-2}と同様、本研究で実施した全ての試験で、Ru 由来と想定されるエアロゾルが検出 (SMPS 分析)された。このことは、試験装置に供給した気体状 RuO₄が反応管内の気相中で化学形、物理形を変化させ、エアロゾルに変化した事を示している。また、反応管後段部に Ru の沈着がほとんど観測されなかったことは、生成したエアロゾルが反応管へ沈着せずに移行した事を示している。過去に実施された、水蒸気を添加しない、乾燥空気のみを用いた試験結果³⁻²においては、反応管にほぼ全量の Ru が沈着し、ガラスフィルターに回収されるエアロゾルは検出されなかった。また硝酸含有水蒸気を用いた場合には反応管への沈着はほぼ観測されないことから、この現象は雰囲気ガスに水蒸気が含まれ、かつ硝酸がほぼ存在しない条件下で発生する現象と考察される。

図 3.12 に本試験で発生した RuO₄の分解とエアロゾルの形成機構に関する作業仮説を示す。乾燥空気中での RuO₄の分解は主に移行経路(ガラス配管)表面で発生している一方で、水蒸気を添加した際には気相中で RuO₄の分解が発生し、エアロゾルが形成されていることは、RuO₄の分解は単分子反応では無く、別成分が反応に介在したものと考察される。例えばガラス等の固相表面に存在する反応性の官能基が分解反応には必要であり、同時に水分子も分解反応に関与するため、水蒸気を添加した際には競争反応となり、Ru の一部が気相中でエアロゾルへと化学形、物理形を変化させた可能性がある。一方で、エアロゾルとして観測された Ru の割合は今回の試験で5%程度、参考文献でも20%程度³⁻²であり、主要な物質移行の形態では無いことが考えられる。



特徴:

1. 気体-固体の不均一反応(反応1, 2)
2. 自己触媒反応(反応2)
3. 相変化を伴う反応(気体→固体, 反応1~3).

図 3.12 反応機構の作業仮説

3.4.2. 沈着物およびエアロゾルの化学形

本研究では Ru エアロゾルの化学形については、硝酸や Ru 溶出液への溶解挙動から間接的に評価している。硝酸水溶液に溶解せず、酸化剤を含む Ru 溶出液で回収される挙動は RuO₂と同様であることから、エアロゾルの化学形は RuO₂の誘導体が主な成分であると考えられる。一方で、Ru 溶出液で溶解しない Ru も存在したことから、特に試験 1~3 の条件では異なる化学構造の沈着 Ru が存在することが示唆される。既往の報告³⁻³から、一部は RuO₂の水和物(RuO₂・nH₂O)の可能性も考えられる。RuO₂よりも RuO₂・H₂Oの方が溶解しやすいとの報告³⁻⁴があることから、試験 1~3 の結果のうち、反応管初段で得られた沈着 Ru は RuO₂・nH₂O であり、後段で得られた沈着 Ru は無水の RuO₂であることが考察される。一方、エアロゾルとしてガラスフィルタに回収された Ru は Ru 溶出液によく溶解することから、反応管初段で回収される沈着 Ru と同様の化学構造(RuO₂・nH₂O)をとるものと考察される。このことは水が介在することでエアロゾルが形成するという観測事実とは矛盾しないものである。得られた沈着 Ru や Ru エアロゾルについて、XPS 分析等を行うことで組成に関する知見が得られるものと考えられる。

3.4.3. 反応機構

気相中で RuO₄が RuO₃のような不安定な化学種を形成するか、移行経路の表面と反応、もしくは自発的に分解した場合には移行経路中に沈着するものと考察される。ここで水蒸気が系中に存在した場合には H₂O と反応し、RuO₂の水和物(エアロゾル、沈着物の両方が考えられる)を形成するものと考察される(図 3.13)。

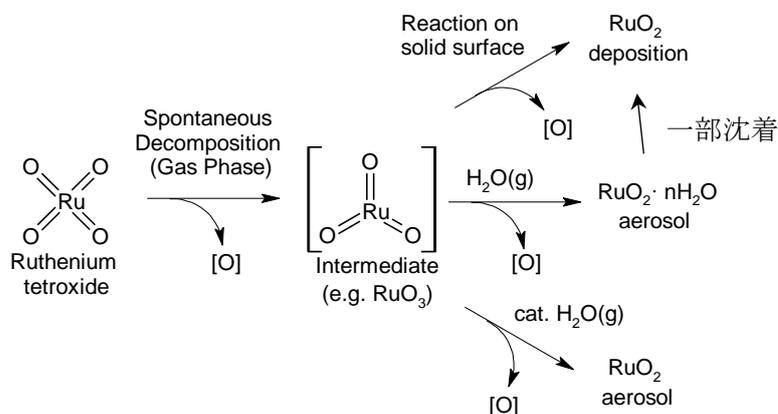


図 3.13 RuO₄ から RuO₂エアロゾルが形成される反応機構の作業仮説

3.4.4. 滞留時間の違いによるエアロゾル生成挙動の変化

図 3.14 に試験 1~3 の SMPS 分析結果を示す。滞留時間の増加に伴って粒子径が大きくなっていることが分かる。これは、反応管初段で形成した Ru エアロゾルが凝集した結果、粒子径が大きくなっているものと考察される。またピーク強度は滞留時間の増加に伴って小さくなっているが、これは移行経路が伸びるに従って経路内に沈着・沈降する Ru エアロゾルが一部存在しているためと考察される。

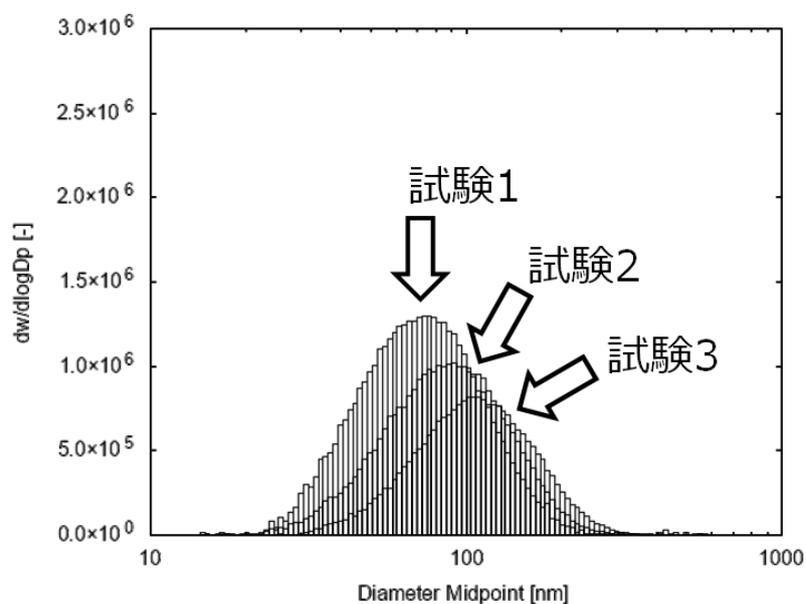


図 3.14 検体ガス粒径分布比較 (試験 1~3)

3.4.5. 温度の違いによるエアロゾル生成挙動の変化

図 3.15 に、試験 3~5 の SMPS 分析結果を示す。温度が低い場合には平均粒子径が小さくなる傾向が観測された。これはエアロゾルの形成反応が遅く、反応管の滞留時間が長い領域で主にエアロゾルが形成されたか、粒子の凝集がより高温で積極的に起きているためであると考察される。また、試験 4、試験 5 では 50 nm 付近の領域、検出下限値付近にもエアロゾルが検出された。これは反応管内で分解されなかったガス状 Ru が、SMPS に接続された配管内で分解し、エアロゾルになったものと考察される。ピーク強度が試験 4 < 試験 5 であることは、試験温度がより低温で気体状 RuO₄ の分解が遅い条件でよりピーク強度が強く出ていることから支持される。本研究では SMPS 内にガス状 Ru が入り装置を汚染することを防ぐため、Ru 気相部移行試験装置と SMPS の間の配管にはシリコンゴム製のチューブを使用している(経験的に、RuO₄ はシリコンチューブと接触すると速やかに分解し、チューブ内に沈着する)。この際に沈着しきれなかった Ru がエアロゾルとして検出された可能性があり、ピーク強度については装置由来の影響が大きいものと考察され、装置の改造などで今後検出されなくなる可能性もある。

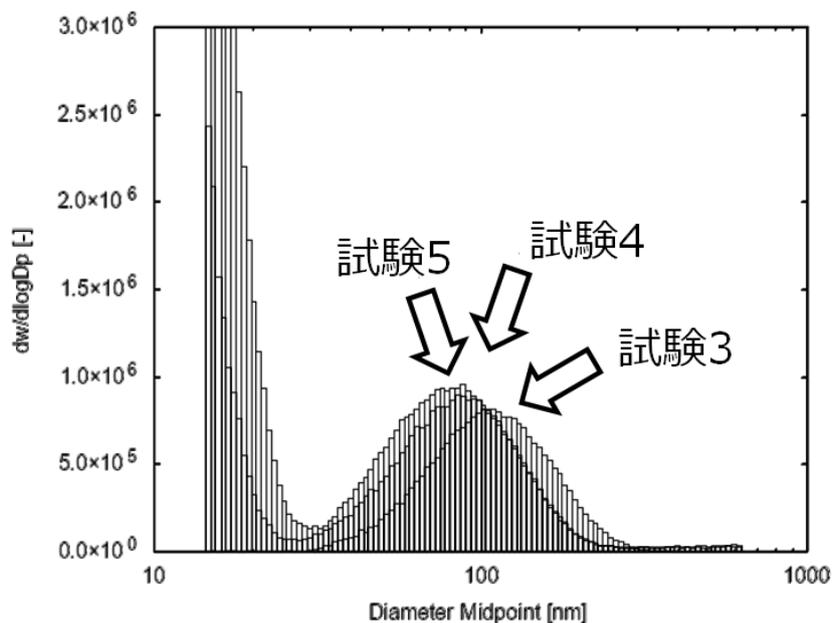


図 3.15 検体ガス粒径分布比較 (試験 3~5)

3.5. 本章の総括

本研究では、蒸発乾固事故の際に想定される Ru の移行挙動のうち、ガス状 Ru に由来するエアロゾルの生成について、滞留時間と温度をパラメータとし、その生成挙動を評価した。その結果、観測された Ru エアロゾルは供給した気体状 RuO₄ の 3.5~30%程度であった。SMPS 分析においては、エアロゾルの滞留時間の増大が粒子径の増大に寄与する結果が得られた。また、凝縮が発生しうる比較的低温の温度条件（ただし本研究では水蒸気凝縮は発生させず、ある程度の湿度を持った空気を雰囲気ガスとして使用）であってもエアロゾルが形成され、その粒子径は高温の場合と比較して小さい傾向が見られた。本研究は、気体状 Ru から Ru 由来のエアロゾルが形成する反応について、初めて系統的な分析を試みたものであり、蒸発乾固事故の際に想定される Ru の移行挙動を評価する上で有用な技術的知見が得られたものと考えられる。

3.6. 参考文献

- 3-1. Japan Atomic Energy Agency. Proj. Mgt. Gr. of Study on Release and Transport of Radioactive Materials in Reprocessing Plant. Report of Study on Release and Transport of Radioactive Materials in Reprocessing Plant. [JAPANESE] (2014).
- 3-2. Yoshida, N., Ohno, T., Amano, Y. & Abe, H. Migration behavior of gaseous ruthenium tetroxide under boiling and drying accident condition in reprocessing plant. *J. Nucl. Sci. Technol.* **55**, 599–604 (2018).
- 3-3. Mun, C., Ehrhardt, J. J., Lambert, J. & Madic, C. XPS investigations of ruthenium deposited onto representative inner surfaces of nuclear reactor containment buildings. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7613–7621 (2007).
- 3-4. Luxton, T. P., Eick, M. J. & Scheckel, K. G. Characterization and dissolution properties of ruthenium oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **359**, 30–39 (2011).

4. 蒸気凝縮時の気体状 Ru の液相への移行挙動の把握

4.1. 概要

蒸発乾固事故時には、硝酸(HNO_3)蒸気を含んだ水蒸気(硝酸含有水蒸気)が気体状 Ru (RuO_4 と想定)と共に放出されると想定されている。その際、移行経路の温度が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。昨年度までの先行研究^{4-1,4-2}において、Ru の移行挙動への経路温度や蒸気量、蒸気組成の影響について評価が行われているが、既往の研究では NO_x 、とりわけ NO_2 の影響が大きいことが示されている。凝縮液への気体状 RuO_4 の移行について考えた場合、液相へ移行した NO_x 由来の亜硝酸(HNO_2)が、液相中へ移行した RuO_4 と反応し、ニトロシルルテニウム化合物($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 等)を形成する、化学吸収が行われる可能性がある。そこで本研究では、濡れ壁塔を用いて水や硝酸水溶液、亜硝酸を含む硝酸水溶液に対する、ガス状 Ru の液相への移行速度を実験的に評価した(Ru 気液接触試験)。また、濡れ壁塔試験で得られた結果を参考として、硝酸含有水蒸気凝縮時における気体状 Ru の移行挙動に対して $\text{NO}_x(\text{NO}_2)$ が与える影響を評価した(Ru 気相部移行試験)。

4.2. 試験

4.2.1. 試験条件の設定

(1) Ru 気液接触試験

表 4.1 に Ru 気液接触試験の試験条件を示す。凝縮液を模した液相組成を変化させる 3 試験を実施した。対照試験として純水および硝酸水溶液を用いた試験を実施した。また、実事象を考慮した条件として、亜硝酸を添加した硝酸水溶液を用いた試験を実施した。硝酸および亜硝酸の濃度は既往の模擬廃液加熱試験^{4-3,4-4}における、Ru の放出速度が大である際のオフガスの凝縮液組成にある値を使用している。液相の温度は室温とした。3 試験を同日に行うことで、試験 1~3 の結果に温度が与える影響を緩和した。

表 4.1 Ru 気液接触試験条件

試験パラメータ種類	試験パラメータ	単位	試験 1	試験 2	試験 3	
試験条件			H ₂ O	H ₂ O+HNO ₃	H ₂ O+HNO ₃ +HNO ₂	
温度	吸収液温度	℃	10 (Room temp.)	10 (Room temp.)	10 (Room temp.)	
	濡れ壁塔ヒーター温度	℃	10 (Room temp.)	10 (Room temp.)	10 (Room temp.)	
	RuO ₄ チラー温度	℃	0	0	0	
	RuO ₄ 供給ガスライン温度	℃	10 (Room temp.)	10 (Room temp.)	10 (Room temp.)	
ガス側流速 設定値	検体ガス用キャリアガス	NL/min	0	0	0	
	Ru キャリアガス	NL/min	0.3	0.3	0.3	
ガス側試験 条件計算値	Ru 供給速度(予想値)	mol/min	15.7×10 ⁻⁶	15.7×10 ⁻⁶	15.7×10 ⁻⁶	
	Ru ガス体積流量 (温度考慮, 理想気体)	L/min	3.55×10 ⁻⁴	3.55×10 ⁻⁴	3.55×10 ⁻⁴	
	キャリアガス(Air) 体積流量合計	NL/min	0.3	0.3	0.3	
	キャリアガス(Air) 体積流量合計	Nm ³ /min	3.00×10 ⁻⁴	3.00×10 ⁻⁴	3.00×10 ⁻⁴	
	キャリアガス(Air) 体積流量合計	L/min	0.311	0.311	0.311	
	キャリアガス(Air) 体積流量合計	m ³ /min	3.11×10 ⁻⁴	3.11×10 ⁻⁴	3.11×10 ⁻⁴	
	検体ガス合計体積流量	L/min	0.311	0.311	0.311	
	検体ガス合計体積流量 (V, Re 数計算用)	m ³ /s	5.18×10 ⁻⁶	5.18×10 ⁻⁶	5.18×10 ⁻⁶	
	Ru 検体ガス中濃度 (温度考慮)	mol/L	4.91×10 ⁻⁵	4.91×10 ⁻⁵	4.91×10 ⁻⁵	
	Ru 検体ガス中濃度 (温度考慮)	mol/ m ³	2.95	2.95	2.95	
	Ru 検体ガス中濃度 (温度考慮, 理想気体)	ppm, ml/ m ³	68466	68466	68466	
	合計 Ru 供給量見込値	mol	1.53×10 ⁻⁴	1.53×10 ⁻⁴	1.53×10 ⁻⁴	
	吸収液側 試験条件 設定値	供給 HNO ₃ 濃度	mol/L	0	1	1
		供給 NaNO ₂ 濃度	mol/L	0	0	0.025
濡れ壁塔装 置パラメータ	濡れ壁塔内径 D	m	0.037	0.037	0.037	
	濡れ壁塔長さ	m	0.500	0.500	0.500	
	濡壁塔内面積	m ²	0.058	0.058	0.058	
	濡壁塔体積	m ³	5.38×10 ⁻⁴	5.38×10 ⁻⁴	5.38×10 ⁻⁴	
	濡壁塔体積	L	0.538	0.538	0.538	
	滞留時間	min	1.728	1.728	1.728	
	管内平均流速 u = V/(πD ² /4)	m/s	4.82×10 ⁻³	4.82×10 ⁻³	4.82×10 ⁻³	
	密度(空気)	kg/ m ³	1.2	1.2	1.2	
	粘性係数(空気)	Pa・S	1.80×10 ⁻⁵	1.80×10 ⁻⁵	1.80×10 ⁻⁵	
	レイノルズ数 Re = ρuD/μ	-	11.9	11.9	11.9	
試験操作 条件	吸収液供給時間 (試験時間)	min	10	10	10	
	サンプリング間隔	min	1	1	1	
	サンプリング量	L	0.01	0.01	0.01	
	吸収液供給速度	L/min	2	2	2	
	吸収液合計供給量	L	20	20	20	

(2) Ru 気相部移行試験

本研究では Ru 気相部移行試験として、表 4.2 に示す組成の検体ガスを用いた試験を実施した。なお、本研究で実施した Ru 気相部移行試験は、凝縮試験 1 の 1 回のみである。後述(5章)で行う Ru の液相への吸収速度等を計算する際に、既往の試験結果^{4-1,4-2,4-4}と比較しやすい条件であり、かつ本研究の目的である亜硝酸が RuO₄ の液相への移行挙動に与える影響を評価可能な条件を満たすような値のうち、試験装置の性能の範囲内にある条件とした。亜硝酸に対応する気相成分として NO₂ を用いた。これは NO₂ が蒸発乾固時に発生する主要な NO_x 成分であることと、NO₂ は水に吸収され、RuO₄ からニトロシルルテニウムとなる反応の原料である亜硝酸へ一部が変化するためある。

表 4.2 Ru 気相部移行試験条件(目標値)

設定項目	単位	凝縮試験 1
Ru 供給速度	mol/min	1.7×10^{-6}
H ₂ O	equiv.	4000
HNO ₃	equiv.	800
NO ₂	equiv.	26
NO	equiv.	0
硝酸水溶液 (8.2 mol/L) 供給速度	μL/min	170
希釈ガス	NL/min	0.75 (total)
滞留時間 (反応管内, 非凝縮)	min	12.5
試験温度	°C	60
試験時間	min	120

4.2.2. 試験装置

(1) Ru 気液接触試験装置

Ru 気相反応試験装置の Ru 供給系に接続する濡れ壁塔を製作し、試験に用いた。本試験装置では、Ru が接する部材は化学的に不活性な材料 (PTFE, PFA, ガラス) で構成される。液相の種類を変更可能なよう、化学耐性のあるポンプを用いて送液を行う仕様としている。試験においては一定流速で吸収液を供給し、一定時間ごとに回収した吸収液を ICP-MS を用いて分析することで、Ru の液相への移行速度を評価することが可能である。

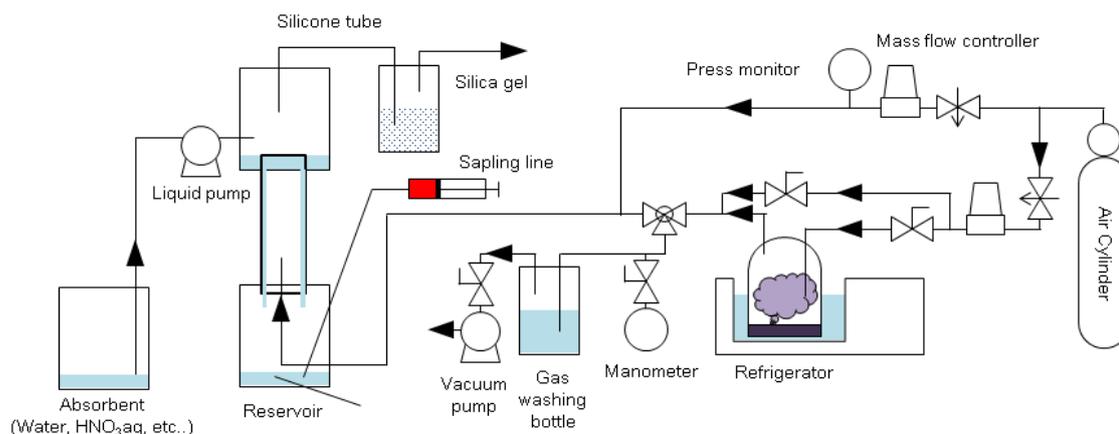


図 4.1 Ru 気液接触試験装置の概略図

(2) Ru 気相部移行試験装置

1) 装置本体

試験装置としては、Ru 気相部移行試験装置⁴⁻² (図 4.2) 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 (RuO_4) および NO_x 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 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 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、2 章で用いた 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が異なる。

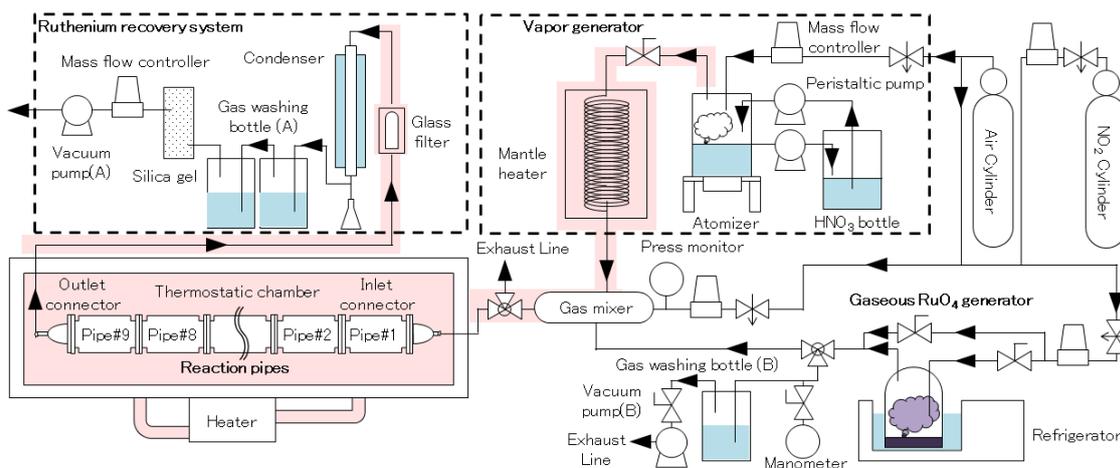


図 4.2 Ru 気相部移行試験装置の概略図

(2) 蒸気発生器

蒸発乾固事故時には、気体状 Ru 化合物と共に硝酸含有水蒸気はその組成を変化させながら発生する。それ故、事故時に想定される気相条件を模擬するためには、任意の組成の硝酸含有水蒸気を試験装置へ供給する必要がある。本試験では任意の組成の硝酸含有水蒸気を発生させる手法として、超音波ネブライザー（OMRON NE-U17）により硝酸水溶液のミストを発生させ、それを 150 °C に加熱した配管に供給した。ミストを加熱することで蒸気を得る手法は、高温（300 °C 以上）に加熱した充填剤に硝酸水溶液を供給し瞬時に蒸発させることで任意の組成の硝酸含有水蒸気を得る手法と比較して、加熱条件が温和であり、硝酸の加熱に伴って発生する NO_x の生成量を抑えることが可能であると考えられる。ネブライザーの液位を一定にするため、2 台のチューブポンプを用いて液の供給と回収を同時に行う仕様とした。

(3) 反応管

本試験では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 4.2、図 4.3)。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(入口フランジ、出口フランジ)を設けた(図 4.2 左下)。また、本試験では RuO₄ 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 4.3 試験時の反応管全体外観

(4) Ru 等回収部

反応管を通過した検体ガスは Ru 等回収部を用いて各成分の回収が行われた後に装置外へ排气される。Ru 等回収部は、ガラスフィルタ (ADVANTEC、86R、21 mmI.D.×25 mmO.D×90 mm)、コンデンサ (リービッヒ冷却器、4 °C 冷却)、ガス吸収瓶 (300 mL 0.1 mol/L NaOH 水溶液×2 台) 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。

4.2.3. 試験方法

(1) 暖機運転および硝酸含有水蒸気・気体状 RuO₄ 発生量評価 (Ru 気液接触試験および Ru 気相部移行試験共通)

試験前に約 5 g の固体 RuO₄ を「気体状 RuO₄ 発生器」のガラス容器に入れ、-80 °C で冷却・保存を行った。また、反応管が収められた恒温槽の温度を 60 °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 °C に設定した。気体状 RuO₄ 発生器の冷却器の冷媒 (エチレングリコール-水系) が -10 °C になったことを確認した後、固体 RuO₄ が収められたガラス容器を冷媒の中に浸漬させ、1 時間程度放置することで発生器内を定常状態とした。その後 RuO₄ キャリアガス (乾燥空気) を用いて、気体状 RuO₄ を約 10 分間ドレイン側ガス吸収瓶 (300 mL 0.1 mol/L NaOHaq.) へ供給し、気体状 RuO₄ の供給速度の安定を待った。気体状 RuO₄ の発生速度を評価するため、気体状 RuO₄ 発生器に直接接続されたガス吸収瓶 (300 mL 0.1 mol/L NaOHaq.) へ気体状 RuO₄ を試験条件と同様のキャリアガス流速で 10 分間供給した。この際、水頭圧により装置内圧が変化しないよう、マンメーターによる圧力差の評価と、吸引ポンプとニードルバルブを用いた内圧調整を実施した。

(2) Ru 気液接触試験

吸収液の供給前に RuO_4 を所定のキャリアガス流速で供給し、濡れ壁塔内を検体ガスで充填させた。 RuO_4 が濡れ壁塔の最上部に達したかどうかは、上部リザーバーに接続されたシリコンチューブが、Ru の沈着により黒色を示したかどうかで判断した。その後各組成の吸収液を、Ru 気液接触試験装置内のタンクに投入し、吸収液の供給を開始した。濡れ壁塔の全面に吸収液の液膜が生成される下限量の流速に供給速度を調整した。流量調整が終わった時間を 0 秒としてサンプリングを開始し、1 分毎に下部リザーバー中の吸収液をプラスチック製のシリンジで回収した。シリンジ表面と Ru が反応してしまう場合を考慮し、回収した吸収液は直ちにガラス製のバイアル瓶に封入した。各検体中に含まれる Ru 量の分析は、ICP-MS (Perkin-Elmer ELAN DRC-e) を用いて行った。

(3) Ru 気相部移行試験

表 4.3 に装置運用パラメータを示す。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 RuO_4 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、バルブ操作によりこのガスを反応管へ供給し、続いて NO_x ガスの供給が必要な場合には供給を行い、試験開始とした。検体ガスを所定時間供給する間の内圧調整は、Ru 回収系のガス吸収瓶に接続された吸引ポンプの流量をマスフローコントローラーにより制御することで行い、ゲージ圧がゼロを示すよう（装置内外の圧力差がゼロになるよう）調整した。所定時間経過後にバルブ操作により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。

凝縮液の回収はマイクロピペットとエアダスターを用いた掃気により行った。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に入れ、Ru 溶出液⁴⁵（ 5 g/L ペルオキシ二硫酸カリウム in 0.2 mol/L KOH 水溶液） 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 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 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 (Perkin-Elmer ELAN DRC-e) を用いて行った。各凝縮液中に含まれる亜硝酸量は、ザルツマン法⁴⁶によって定量分析を行った。本試験で得られた検量線を図 4.4 および図 4.5 に示す。この検量線から凝縮液中の亜硝酸量を評価した。

表 4.3 Ru 気相部移行試験における装置運用パラメーター一覧

	単位	凝縮試験 1
RuO ₄ キャリアガス流速	NL/min	0.1
硝酸含有水蒸気 キャリアガス流速	NL/min	0.65
NO ₂ + キャリアガス流速	NL/min	0.1
検体ガス キャリアガス流速	NL/min	0
合計 キャリアガス流速	NL/min	0.75
RuO ₄ 恒温槽温度	°C	-10
気体状 RuO ₄ 供給配管温度	°C	Room Temp.
コンデンサ温度	°C	4
恒温槽温度	°C	60
硝酸水溶液 ヒーター温度	°C	250
混合器温度	°C	150
ガラスフィルタ 温度	°C	70

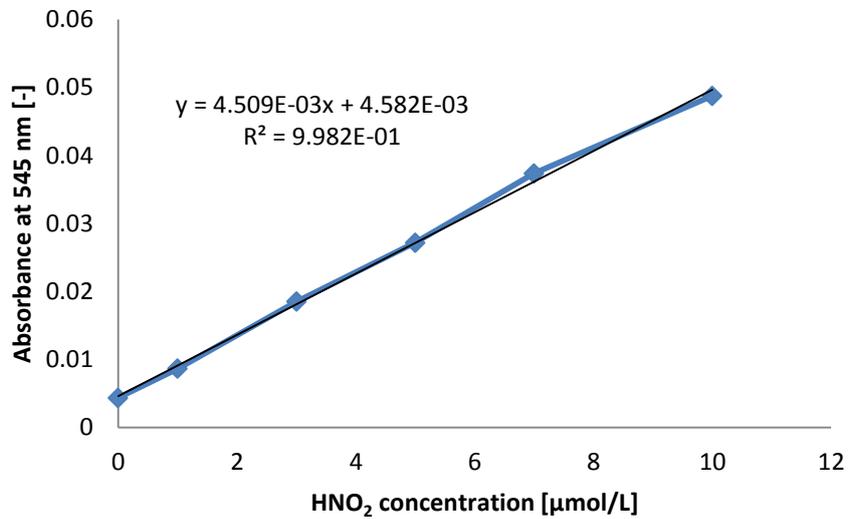


図 4.4 ザルツマン法検量線(HNO₂ 0~10 μ mol/L)

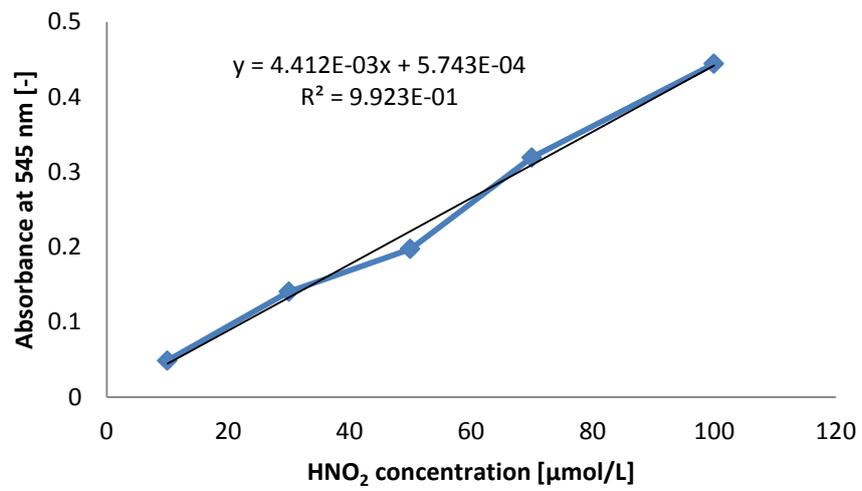


図 4.5 ザルツマン法検量線(HNO₂ 10~100 μmol/L)

4.3. 試験結果

4.3.1. Ru 気液接触試験

図 4.6 に各サンプルの Ru 濃度を示す。また、表 4.4 に、Ru 気液接触試験全体の結果を示す。また、図 4.7 に、各吸収液におけるガス吸収速度の比較結果を示す。ガス吸収速度を比較すると、H₂O のみを用いた試験 1 が最も少なく、次いで試験 2 (HNO₃ 水溶液) となり、試験 3 (HNO₃+HNO₂) が最も高いガス吸収速度を示した。この関係は、既往の試験⁴⁴の結果 (HNO₃ (LPF = 0.82) > HNO₃+NO₂ (LPF =0.04)) と同様のものである。本試験結果から、吸収液中の亜硝酸が RuO₄ の液相への移行に及ぼす影響が大きいものであることが分かる。

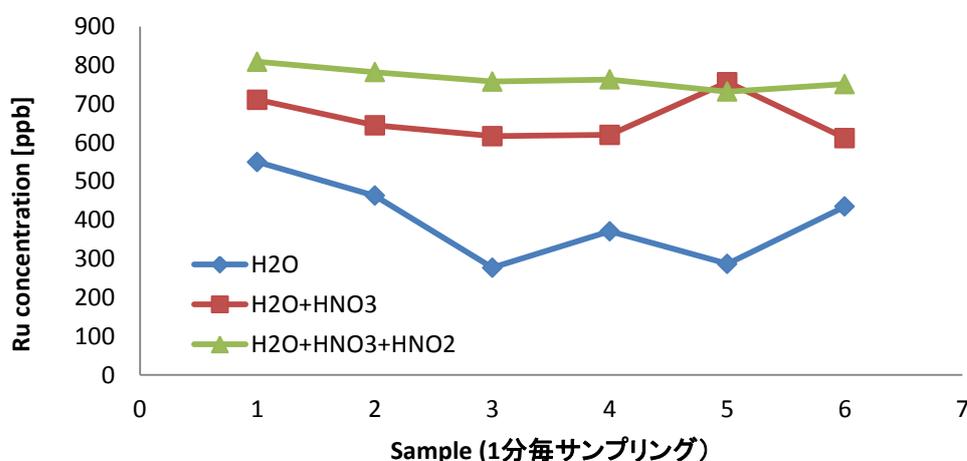


図 4.6 各サンプルの Ru 濃度

表 4.4 Ru 気液接触試験 条件および試験結果一覧

試験パラメータ	単位	試験 1	試験 2	試験 3
		H ₂ O	H ₂ O+HNO ₃	H ₂ O+HNO ₃ +HNO ₂
吸収液中 Ru 濃度 (平均値)	ppb (μg/L)	366.6	650	757.2
吸収液中 Ru 濃度	mol/L	3.63×10 ⁻⁶	6.43×10 ⁻⁶	7.49×10 ⁻⁶
Ru 吸収速度	mol/min	7.25×10 ⁻⁶	1.29×10 ⁻⁵	1.50×10 ⁻⁵
合計 Ru 吸収量	mol	7.25×10 ⁻⁵	1.29×10 ⁻⁴	1.50×10 ⁻⁴
ガス吸収速度(物質移動流束)	mol/m ² /min	1.25×10⁻⁴	2.21×10⁻⁴	2.58×10⁻⁴
入口ガス吸収瓶 Ru 濃度	ppb	59050	59050	59050
入口ガス吸収瓶 NaOHaq.量	ml	300	300	300
入口ガス吸収瓶 Ru 供給時間	min	10	10	10
Ru 供給速度 (実測)	mol/min	1.75×10 ⁻⁵	1.75×10 ⁻⁵	1.75×10 ⁻⁵
Ru 供給量	mol	1.75×10 ⁻⁴	1.75×10 ⁻⁴	1.75×10 ⁻⁴

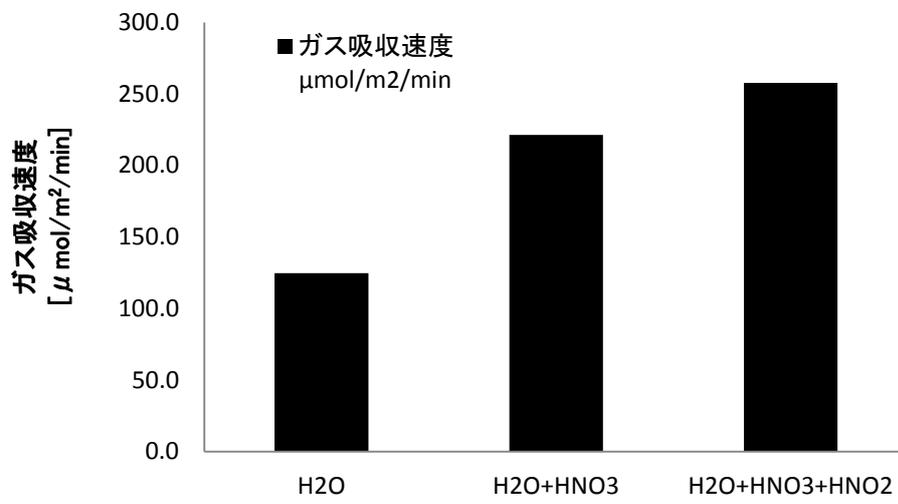


図 4.7 各吸収液におけるガス吸収速度の比較

4.3.2. Ru 気相部移行試験

(1) Ru の挙動

凝縮試験 1 の試験結果を表 4.5 に示す。また、反応管内の凝縮液量と酸濃度を図 4.8、反応管内 Ru 分布を図 4.9 にそれぞれ示す。試験結果において LPF は約 0.1 を示し、大部分の Ru が反応管内の凝縮液に回収された。反応管中での凝縮液 + 硝酸水溶液洗浄で Ru 総量の約 85.3% が回収され、Ru 溶出液で回収された Ru 量は約 3.8% であった。反応管中で回収された Ru は、その多くが反応管の初期に捕集された (図 4.8)。反応管以降ではガラスフィルタ中で約 3.2% (硝酸水溶液洗浄 1.5% + Ru 溶出液処理 1.7%) の Ru が捕集され、コンデンサ凝縮液で約 6.9%、ガス吸収瓶中で約 0.9% の Ru が捕集された。試験中の Ru の供給速度は 1.88×10^{-6} mol/min と目標値よりも高い数値であった。凝縮試験 1 では一定量の Ru が反応管内を通過した結果が得られているが、これは試験の際に、Ru を含む硝酸含有水蒸気を供給した数分後に NO₂ ガスの供給を行ったことが原因と考えられる。すなわち試験のごく初期には、反応管内は NO_x がごく少ない硝酸含有水蒸気雰囲気であり、Ru の移行挙動がそれ以降と異なる可能性がある。試験中の観測では、コンデンサ内の Ru と思われる凝縮液の着色は試験中の初期にのみ観測されており、この分がコンデンサ凝縮液中 6.9% のうちの多くを占めているものと考えられる。

(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する傾向を示した (図 4.8)。凝縮液の硝酸濃度は、反応管#3 (移行距離 60 cm) でほぼ一定の値を示した。これは添加した NO₂ が水と反応して硝酸に変化する反応により、凝縮液中の酸濃度を高めたものと考えられる。

(3) 物質収支

Ru の見込み供給量に対する回収量の比率は 0.8 であった。検体ガスのモル比は、Ru/HNO₃/H₂O/NO₂ = 1/700/3000/23.7 であり、概ね目標としたモル比を持つ検体ガスを用いた試験が実施できたものと考えられる。

表 4.5 試験 3 試験結果一覧

評価項目		凝縮試験 1	
LPF		0.109	-
Ru 供給速度	入口吸収瓶	2.33×10^{-6}	mol/min
	回収 Ru 合計値	1.88×10^{-6}	mol/min
試験時間		120	min
Ru 見込み供給量		2.79×10^{-4}	mol
Ru 回収量		2.26×10^{-4}	mol
Ru 回収量/見込み供給量		0.808	mol/mol
HNO ₃ /Ru	目標値	720	mol/mol
	実測値	700	mol/mol
H ₂ O/Ru	目標値	3600	mol/mol
	実測値	3500	mol/mol
NO ₂ /Ru	目標値	236	mol/mol
	実測値	23.7	mol/mol
反応管 Ru	凝縮液 + 硝酸水溶液洗浄	85.29	%
	Ru 溶出液処理	3.77	%
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	1.45	%
	Ru 溶出液処理	1.70	%
コンデンサ凝縮液 Ru		6.93	%
ガス吸収瓶 Ru		0.85	%
反応管内凝縮液		6.393	ml
コンデンサ内凝縮液量		7.200	ml
コンデンサ内凝縮液酸濃度		0.887	mol/L
ガス吸収瓶通過蒸気	(10 °C 飽和水蒸気と仮定)	0.845	ml
供給硝酸含有水蒸気量	(水溶液として)	120	μl/min
供給硝酸含有水蒸気量	(水溶液として)	151	mg/min
試験前供給見込み蒸気量	(水溶液として)	200	mg/min
試験中蒸気供給速度/試験前評価		0.755	-

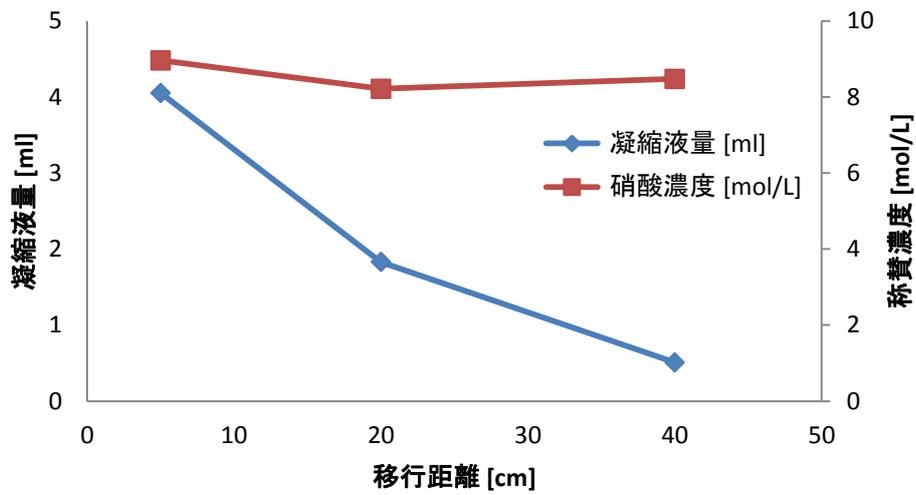


図 4.8 反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (凝縮試験 1)

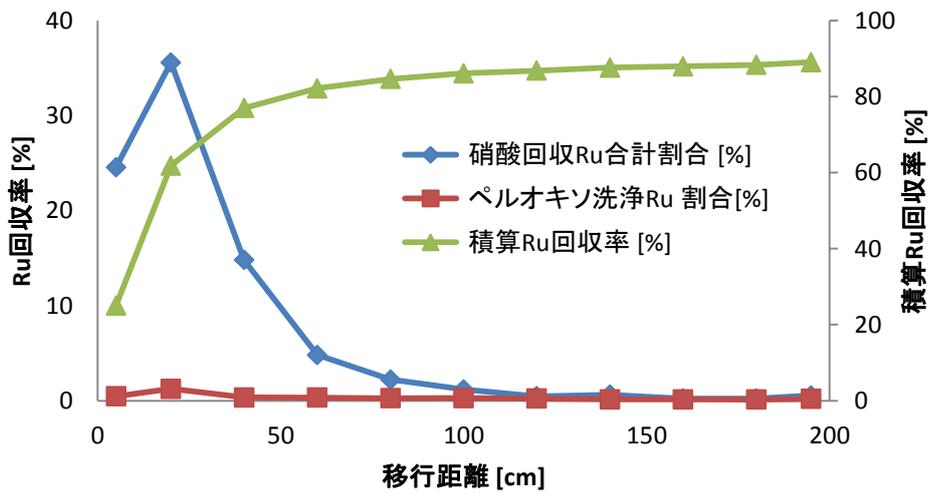


図 4.9 反応管内 Ru 分布 (凝縮試験 1)

(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 4.10 に示す。入口フランジ中の凝縮液を代表として用いた。100 μ L の凝縮液を 1900 μ L の水で希釈し、UV 吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルは、およそ 500 nm 付近に極大吸収波長を持ち、長波長側に向かうにつれて徐々に吸光度が低下する特徴を持ち、これが既報のニトロシルルテニウムの UV スペクトルの特徴^{4,7,4,8}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と考えられる。

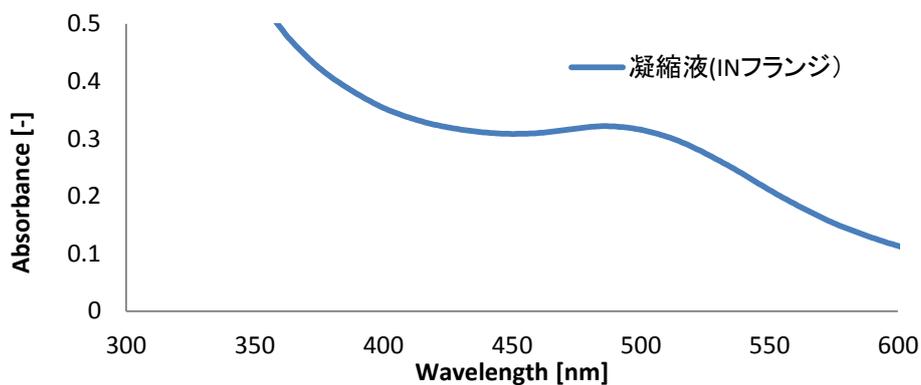
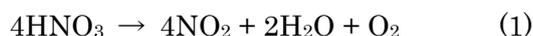


図 4.10 凝縮液の UV 吸収スペクトル (凝縮試験 1)

4.4. 考察

4.4.1. HNO₃がRuO₄の液相への移行に与える影響

試験 1 のガス吸収速度と試験 2 のガス吸収速度を比較すると、HNO₃を添加した試験 2 のガス吸収速度の方が明らかに大きい値を示している。すなわち、HNO₃を添加した試験系の方が反応管内に大きい割合で移行しており、HNO₃の存在が、蒸気凝縮がある系において、気体状 Ru の気相からの除去を促進する効果があることを示している。HNO₃は、蒸気の状態では Ru の気相中での移行挙動に対して LPF を増大させる(=気相中で安定化する)効果を持つ一方で、蒸気凝縮が発生し液体となる条件下では、Ru の LPF を低下(=液相への移行を促進する)させる効果を持つ成分であることが分かる。この要因として考えられるのが、HNO₃が一部分解し(式(1))、亜硝酸が生成することで(式(2))、液相へ移行した RuO₄と反応してニトロシルルテニウムを生成させる(式(3))、一種の化学吸収が生じた可能性が考えられる。



4.4.2. 亜硝酸がRuO₄の液相への移行に与える影響

試験 1 および試験 2 のガス吸収速度と、試験 3 のガス吸収速度を比較すると、亜硝酸を添加した試験 3 のガス吸収速度の方が大きい値を示している。亜硝酸を添加した試験系の方が反応管内に大きい割合で移行しており、亜硝酸の存在が、気体状 Ru の気相からの除去を促進する効果があることを示している。この効果は 4.4.1 項と同様に、液相に溶解した RuO₄が亜硝酸と反応し、ニトロシルルテニウムを形成する反応に由来するものと考察される(式(3))。この反応により、溶解による移行に加えて、化学吸収による液相への移行効果が存在することで、RuO₄の吸収液中への移行が促進されたものと考察される。このことは、凝縮試験 1 における凝縮液の UV 吸収スペクトルでニトロシルルテニウムが検出されたことから支持される。

4.4.3. 蒸発乾固事故時に Ru の移行挙動に NO₂が与える影響

蒸発乾固事故時の際に、NO₂は廃液中の HNO₃の分解によって発生する他、硝酸塩類の分解でも生成することが想定される。既往の報告⁴⁴では、Ru の揮発量が多い温度領域において、Ru に対しておよそ 100 当量程度が生成することが示されている。本研究で得られた試験結果から、NO₂は気相中における移行挙動には LPF を増大させる効果を持つ一方で、蒸気凝縮が発生する場合には LPF の減少に大きく影響する成分であると考えられる。NO₂が凝縮水に溶解することで亜硝酸が生成し、液相へ移行した RuO₄と反応してニトロシルルテニウムを生成させる、化学吸収が生じるものと考察される。蒸発乾固事故において、NO₂は、蒸気凝縮が発生する移行経路内での Ru の移行挙動を評価する上で大きな影響を持つ成分であることが分かる。

4.5. 本章の総括

本研究では、気液の接触面積を一定として気体状 Ru の液相への移行速度を評価可能な試験装置である「Ru 気液接触試験装置」と、気体状 RuO₄、NO₂ 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」を用いて、気体状 RuO₄ の液相への移行挙動を評価した。試験結果から、液相中の HNO₃ が RuO₄ の液相への移行を促進するとともに、亜硝酸もまた RuO₄ の液相への移行を大きく促進することが示された。Ru 気相部移行試験においては、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、化学形を変化させない溶解が主な移行の駆動力では無く、化学吸収が主なものであることが示された。蒸発乾固事故時に蒸気凝縮により凝縮液が生成した場合、その中には廃液中の硝酸および硝酸塩の加熱によって生じる NO₂ に由来する亜硝酸が含まれるものと想定される。このことから、蒸気凝縮が想定される系においては NO₂ の移行挙動が Ru の移行挙動に大きく影響しうることが分かる。

4.6. 参考文献

- 4-1. 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).
- 4-2. 平成27年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書(平成 28年 3月).
- 4-3. Tashiro, S. *et al.* Release of Radioactive Materials from Simulated High-Level Liquid Waste at Boiling Accident in Reprocessing Plant. *Nucl. Technol.* **190**, 207–213 (2015).
- 4-4. 平成29年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書(平成 30年 3月).
- 4-5. Mun, C., Cantrel, L. & Madic, C. Study of RuO₄ decomposition in dry and moist air. *Radiochim. Acta* **95**, 643 (2007).
- 4-6. *JIS K 0104:2011* 排ガス中の窒素酸化物分析方法.
- 4-7. ニトロシルルテニウムニトロ錯体の化学 Chemistry of Nitro Complexes of Nitrosylruthenium. doi:10.11484/jaeri-m-9159
- 4-8. Gangwer, T. Photochemistry relevant to nuclear waste separations: a feasibility study. *BNL-50715(TID-4500)* (1977).

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

5.1 概要

高レベル廃液には核分裂生成物が硝酸塩の形態で含まれる。沸騰に伴い硝酸及び水の蒸発が進むにつれ廃液の温度は上昇し120℃を超えるころから硝酸塩の熱分解による脱硝反応でNO_xが発生する。平成29年度に実施したNO₂を供給するRu気相部移行試験では、NO₂がRuの凝縮水への移行を促進することが確認された¹⁾。平成28年度実施の同試験では、硝酸蒸気の生成方法に起因してNO₂が発生することが確認されている。硝酸-水混合蒸気の凝縮時での気体状Ruの移行挙動に及ぼすNO_xの影響を定量的に解明するためには、実験データの整理において試験装置内での窒素化合物の濃度の変化を考慮することが重要である。このため試験装置内の熱流動解析に加え、窒素化合物の化学反応に伴う成分比の変化を解析することで、試験装置内の温度、蒸気流量、ミスト量、凝縮液量などの熱流動条件及び窒素化合物のモル濃度を推定できる。これにより気体状Ruの凝縮水への移行に及ぼすNO_xの影響を定量的に解明することに資することができる。ここでは平成28～30年度に実施されたRu気相部移行試験を対象に熱流動解析及びそれを境界条件とする化学挙動解析を実施し、得られた情報を基に気体状Ruの凝縮水への移行に係るデータを整理した。

熱流動解析では、炉心損傷で発生したエアロゾルの移行を伴う原子炉施設でのシビアアクシデントを解析するために開発されたMELCOR²⁾を用いた。当該コードは、解析対象施設を複数の領域(コントロールボリューム)に分割してそれらを流路(フローパス)で連結しモデル化する汎用計算コードである。また化学挙動解析では、平成29年度の本事業で得られた成果の一部を活用して整備したSCHERNコード³⁾を用いた。当該コードの解析モデルの概要は5.3及び5.4節で示す。

5.2 解析対象とする化学反応

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

5.2.1 気相部での化学反応及び反応速度

気相部の化学反応式を(5.1)～(5.5)式に示す。図5.1に順方向と逆方向の反応速度定数を示す。参考文献4)、5)とも同様の反応式及び反応速度定数が示されている。



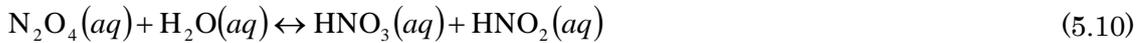
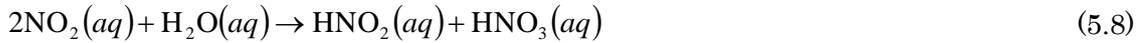
$$\begin{aligned}
k_1 &= 10^{(6521/T-0.7356)}(RT/101.325)^2 & k_{4F} &= 4.1 \times 10^4 \\
k_{2F} &= 10^9 & k_{4B} &= k_{4F}/10^{(-20.83/T-0.5012)} \\
k_{2B} &= k_{2F}/(10^{(2993/T-9.226)}(RT/101.325)) & k_{5F} &= 250 \\
k_{3F} &= 10^9 & k_{5B} &= k_{5F}/10^{(-965.5/T-1.481)} \\
k_{3B} &= k_{3F}/(10^{(2077/T-7.234)}(RT/101.325)) & \text{単位 } k_i &: [(m^3/kmol)^2/s] \text{ それ以外は } [m^3/kmol/s] \\
& & T &: [K], R = 8.31446 [J/mol/K]
\end{aligned}$$

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

図 5.1 気相部での化学反応の反応速度定数

5.2.2 液相部での化学反応及び反応速度

液相部の化学反応式を(5.6)～(5.11)式に示す。図 5.2 に順方向と逆方向の反応速度定数を示す。(5.9)及び(5.10)式の反応は、参考文献 4)では、平衡反応としているのに対して参考文献 5)では、不可逆反応としている。ここでは平衡反応を仮定し、反応速度として k_{9F} 、 k_{9B} 、 k_{10F} 及び k_{10B} を使い、 k_9 、 k_{10} を用いていない。また、(5.6)及び(5.7)は参考文献 4)のみに、(5.8)式は参考文献 5)のみに示されている。本節での化学反応のモデル化に際しては、図 5.2 の灰色網掛けで示した反応速度を用いた。



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

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

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

: モデル化で参照

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

k_{11} : [atm²m⁹/kmol³/s], それ以外は [m³/kmol/s]

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

図 5.2 液相部での化学反応の反応速度定数

5.3 気液間の物質移行

気液各相での化学変化に加え、気液間での物質移行により各化学種の濃度は変化する。解析対象化学種の気液間の移行をモデル化するには、それらのメカニズム、移行速度にかかる情報が不可欠であるが、参照可能な情報はないのが現状である。参考文献 6)では、次のようにモデル化している。HNO₃を含めて Henry の法則に基づく溶解による移行のみを想定する。ただし溶解速度不明のため、反応管内のミストと気相間での Henry の法則に従う平衡を仮定する。HNO₃の気相から液相への移行のメカニズムとしては、凝縮と溶解が想定されるが、両者の効果を分離できないため化学反応に着目した解析でのモデル化では、Henry の法則に従う溶解のみを考慮し、HNO₃の直接的な凝縮を考慮しない。H₂O は、熱流動解析に用いる MELCOR の解析モデルに基づく蒸気-水系の凝縮/蒸発の取扱いとする。MELCOR の解析では、HNO₃ はモル数で等価な H₂O としてモデル化している。

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

図 5.3 に Henry 定数をもとにした反応速度定数を示す。Henry 定数は、参考文献 7) に示すサイトから引用した。

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

図 5.3 気液間移行を模擬するための疑似化学反応の反応速度定数

化学種 : X の Henry 定数 : $h_X [\text{kmol/m}^3/\text{kPa}]$ に分圧 : $p_X [\text{kPa}]$ を乗ずれば液相中の平衡状態での化学種 X の濃度が求まるが、気液各相の濃度の経時変化を解析するためには、単位時間当たりの気液間の移行量が必要となる。蒸気凝縮に伴い発生するミストに溶解する化学種 X の移行速度 : $S_X [\text{kmol/s}]$ は、(5.12)式で表される。同式の中辺の気相の化学種 X の濃度 : $[X(g)] [\text{kmol/m}^3]$ 以外の項をまとめて $K_X [\text{m}^3/\text{s}]$ とする。凝縮液量が減少する場合、即ち K_X が負の場合では、 S_X をゼロとし、凝縮液の減少による濃度増加を考慮する。

$$S_X = h_X p_X \frac{d}{dt} V_{\text{cond}} = h_X \frac{[X(g)]}{M_{\text{tot}}} p_{\text{tot}} \frac{d}{dt} V_{\text{cond}} = [X(g)] \text{MIN}(K_X, 0.0) \quad (5.12)$$

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

5.4 解析対象化学種の濃度の経時変化の模擬

前節で示した解析対象化学種の気相及び液相での濃度は、複数の化学反応が関係して変化する。それらの濃度の経時変化を模擬することは、化学変化しない N₂ を除く 8 種類の化学種 (NO、NO₂、N₂O₃、N₂O₄、HNO₂、HNO₃、H₂O、O₂) の気液各相での濃度の連立 1 次微分方程式の解を求めることになる⁶⁾。微分方程式の数は、気液各相の濃度に対応する合計 15 個の連立微分方程式の解を求めることになる。

5.4.1 気相部の微分方程式群

5.2.1 で示した気相部での化学反応の反応速度は(5.13)～(5.17)式で表される。

$$-\frac{d}{dt}[NO(g)] = k_1[NO(g)]^2[O_2(g)] = A \quad (5.13)$$

$$-\frac{d}{dt}[NO_2(g)] = k_{2F}[NO_2(g)]^2 - k_{2B}[N_2O_4(g)] = B \quad (5.14)$$

$$-\frac{d}{dt}[NO(g)] = k_{3F}[NO(g)][NO_2(g)] - k_{3B}[N_2O_3(g)] = C \quad (5.15)$$

$$-\frac{d}{dt}[N_2O_3(g)] = k_{4F}[N_2O_3(g)][H_2O(g)] - k_{4B}[HNO_2(g)]^2 = D \quad (5.16)$$

$$-\frac{d}{dt}[N_2O_4(g)] = k_{5F}[N_2O_4(g)][H_2O(g)] - k_{5B}[HNO_2(g)][HNO_3(g)] = E \quad (5.17)$$

上記の 5 式の各値を A～E として、8 つの化学種の濃度変化速度は(5.18)～(5.25)式で表される。

$$\frac{d}{dt}[NO(g)] = [inNO(g)] - 2A - C - [outNO(g)] - K_{NO}[NO(g)]/V_{\text{atm}} \quad (5.18)$$

$$\frac{d}{dt}[O_2(g)] = [inO_2(g)] - A - [outO_2(g)] - K_{O_2}[O_2(g)]/V_{\text{atm}} \quad (5.19)$$

$$\frac{d}{dt}[NO_2(g)] = [inNO_2(g)] + 2A - 2B - [outNO_2(g)] - K_{NO_2}[NO_2(g)]/V_{\text{atm}} \quad (5.20)$$

$$\frac{d}{dt}[N_2O_4(g)] = [inN_2O_4(g)] + B - E - [outN_2O_4(g)] - K_{N_2O_4}[N_2O_4(g)]/V_{\text{atm}} \quad (5.21)$$

$$\frac{d}{dt}[N_2O_3(g)] = [inN_2O_3(g)] + C - D - [outN_2O_3(g)] - K_{N_2O_3}[N_2O_3(g)]/V_{\text{atm}} \quad (5.22)$$

$$\frac{d}{dt}[H_2O(g)] = [inH_2O(g)] - D - E - [outH_2O(g)] - \frac{d}{dt}V_{\text{cond}}\rho_{\text{cond}}/18/V_{\text{atm}} \quad (5.23)$$

$$\frac{d}{dt}[HNO_2(g)] = [inHNO_2(g)] + 2D + E - [outHNO_2(g)] - K_{HNO_2}[HNO_2(g)]/V_{\text{atm}} \quad (5.24)$$

$$\frac{d}{dt}[HNO_3(g)] = [inHNO_3(g)] + E - [outHNO_3(g)] - K_{HNO_3}[HNO_3(g)]/V_{\text{atm}} \quad (5.25)$$

$[inX(g)]$ 及び $[outX(g)]$ [kmol/m³/s] は、それぞれ各区画での上流側からの流入及び下流側への流出を表す。具体的には 5.5 節の熱流動解析との連携で述べる。(5.18)~(5.25)式中の A~E で表された項は、対応する化学反応による減少または増加を表す。例えば(5.18)式の“-2A”及び“-C”は(5.1)式及び(5.3)式で表される反応での減少を表す。(5.20)式の“A”は(5.1)式の反応による増加を表す。右端の項は、Henry の法則に基づき(12)式で求められる気相から液相への溶解による移行を表す。例えば $K_{NO}[NO(g)]$ は単位時間当たりに溶解する NO の量[kmol/s]を表す。(5.23)式を除く上記の微分方程式において溶解による濃度の減少を考慮するために、右辺最終項は気相部体積: V_{am} [m³]で除することで濃度の時間変化に換算している。(5.23)式の右辺最終項では水蒸気の凝縮に伴う減少を考慮している。HNO₃成分は無視している。

5.4.2 液相部の微分方程式群

5.2.2 で示した液相部での化学反応の反応速度は(5.26)~(5.31)式で表される。

$$-\frac{d}{dt}[NO_2(aq)] = k_{6F}[NO_2(aq)]^2 - k_{6B}[N_2O_4(aq)] = F \quad (5.26)$$

$$-\frac{d}{dt}[NO(aq)] = k_{7F}[NO(aq)][NO_2(aq)] - k_{7B}[N_2O_3(aq)] = G \quad (5.27)$$

$$-\frac{d}{dt}[NO_2(aq)] = k_8[NO_2(aq)]^2 = H \quad (5.28)$$

$$-\frac{d}{dt}[N_2O_3(aq)] = k_{9F}[N_2O_3(aq)] - k_{9B}[HNO_2(aq)]^2 = I \quad (5.29)$$

$$-\frac{d}{dt}[N_2O_4(aq)] = k_{10F}[N_2O_4(aq)] - k_{10B}[HNO_2(aq)][HNO_3(aq)] = J \quad (5.30)$$

$$-\frac{d}{dt}[HNO_2(aq)] = k_{11}[HNO_2(aq)]^3 = K \quad (5.31)$$

上記の 6 式の各値を F~K として、7 つの化学種の濃度変化速度は(5.32)~(5.38)式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[NO(aq)] &= K_{NO}[NO(g)]/V_{cond} - [NO(aq)]/V_{cond} \frac{dV_{cond}}{dt} \\ &\quad - G + 2K + [inNO(ms)]_i - [outNO(ms)]_i \end{aligned} \quad (5.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[O_2(aq)] &= K_{O_2}[O_2(g)]/V_{cond} - [O_2(aq)]/V_{cond} \frac{dV_{cond}}{dt} \\ &\quad + [inO_2(ms)]_i - [outO_2(ms)]_i \end{aligned} \quad (5.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[NO_2(aq)] &= K_{NO_2}[NO_2(g)]/V_{cond} - [NO_2(aq)]/V_{cond} \frac{dV_{cond}}{dt} \\ &\quad - 2F - G - 2H + [inNO_2(ms)]_i - [outNO_2(ms)]_i \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[N_2O_4(aq)] &= K_{N_2O_4}[N_2O_4(g)]/V_{cond} - [N_2O_4(aq)]/V_{cond} \frac{dV_{cond}}{dt} \\ &\quad + F - J + [inN_2O_4(ms)]_i - [outN_2O_4(ms)]_i \end{aligned} \quad (5.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[N_2O_3(aq)] = & K_{N_2O_3}[N_2O_3(g)]/V_{\text{cond}} - [N_2O_3(aq)]/V_{\text{cond}} \frac{dV_{\text{cond}}}{dt} \\ & + G - I + [inN_2O_3(ms)]_i - [outN_2O_3(ms)]_i \end{aligned} \quad (5.36)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[HNO_2(aq)] = & K_{HNO_2}[HNO_2(g)]/V_{\text{cond}} - [HNO_2(aq)]/V_{\text{cond}} \frac{dV_{\text{cond}}}{dt} \\ & + H + 2I + J - 3K + [inHNO_2(ms)]_i - [outHNO_2(ms)]_i \end{aligned} \quad (5.37)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[HNO_3(aq)] = & K_{HNO_3}[HNO_3(g)]/V_{\text{cond}} - [HNO_3(aq)]/V_{\text{cond}} \frac{dV_{\text{cond}}}{dt} \\ & + H + J + K + [inHNO_3(ms)]_i - [outHNO_3(ms)]_i \end{aligned} \quad (5.38)$$

右辺の第1項は、Henryの法則に基づき(5.12)式で求められる化学種 X の気相から液相への溶解による移行を表す。気相部の微分方程式と同様に溶解による濃度の増加を考慮するために液相部体積（凝縮水体積： $V_{\text{cond}} [\text{m}^3]$ ）で除することで濃度に換算する必要がある。第2項は、凝縮水の体積変化に伴う濃度補正項である。化学種 X の微分方程式中の $[inX(ms)]$ 及び $[outX(ms)]$ は、それぞれ蒸気流とともに解析対象区画に流入し、または流出するミスト流を表し熱流動解析結果として与えられる。

5.5 熱流動解析との連携

5.5.1 蒸気流の取扱い

微分方程式中の $[in H_2O(g)]$ 及び $[out H_2O(g)]$ 、並びに $[in HNO_3(g)]$ 及び $[out HNO_3(g)]$ は、境界条件として MELCOR を用いた試験体系内の熱流動解析結果から設定する⁶⁾。MELCOR は硝酸を解析対象としない。試験体系での熱流動は、硝酸-水-空気（NO 又は NO_2 は他の成分に比して少なく化学変化するため熱流動解析では無視する）3成分系の系外への放熱による凝縮が主であり、凝縮量の主要な決定因子は混合蒸気の蒸発潜熱である。硝酸及び水の単位モル当たりの潜熱がほぼ等しいことから硝酸をモル数の等しい水に置き換えて解析している。従って MELCOR の解析結果： $W_{\text{steam}} [\text{kg/s}]$ （対象反応管からの流出蒸気流）から、化学種： X の流出項は、MELCOR で計算された出口蒸気流を基に(5.39)式で計算され、下流側の反応管の流入項に等しい。 $W_{\text{steam}}/(\rho_{\text{steam}} V_{\text{atm},i})$ は、反応管 i の気相部体積に対する単位時間に流出する気体の体積との比を表し、それに化学種： X の濃度を乗ずることで単位時間に流出する化学種： X の濃度の減少を表している。

$$[outX(g)]_i = [X(g)]_i W_{\text{steam}}/(\rho_{\text{steam}} V_{\text{atm},i}) \quad (5.39)$$

5.5.2 ミスト流の取扱い

MELCOR の解析では、ミストが反応管の間を移動する。混合蒸気の飽和温度が 60°C に近い試験ケースでは、反応管内外での温度差が少ないためプール水より蒸気及びミスト量のほうが多い。このためミストは液相水として考慮する。ミストに含まれて流出する化学種 X の流出項は、(5.40)式で表され、下流側の反応管の流入項に等しい。 $outW_{\text{ms}}$ 及び ρ_{mist} は、それぞれ MELCOR で計算されるミストの流出量 $[\text{kg/s}]$ 及び密度 $[\text{kg/m}^3]$ （水の密度に等しい）である。 $outW_{\text{ms}}/(\rho_{\text{mist}} V_{\text{cond},i})$

は、反応管 i の凝縮水体積に対する単位時間に流出するミストの体積との比を表し、それに化学種 : X の濃度を乗ずることで単位時間にミストとして流出する化学種 : X の濃度の減少を表している。

$$[outX(ms)]_i = [X(aq)]_i \cdot outW_{ms} / (\rho_{mist} V_{condi}) \quad (5.40)$$

(5.40)式は、ミストとして流出する化学種 X の液相水の濃度からの減少分が、凝縮水全体のうちの流出するミストの体積分であることを意味する。下流側の反応管で蒸気凝縮が発生している場合はミストのまま流入するので上流側の出口濃度が当該反応管の流入濃度に等しいとする(5.41)式が成立する。

$$[inX(ms)]_i = [outX(ms)]_{i-1} \quad (5.41)$$

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

$$[inX(ms)]_i = [outX(ms)]_{i-1} V_{mist} / V_{atm} \quad (5.42)$$

5.6 試験の熱流動解析

4章で示した凝縮試験 1 (本章では CLPF-12 という) を対象に MELCOR を用いて試験装置内の熱流動を模擬した。平成 28 年度に実施した CLPF-3、-4、-5、-6 及び-9、平成 29 年度に実施した NO_2 を供給した CLPF-11 の試験装置内の熱流動解析は各年度に既に実施済である。これらの解析結果を境界条件として SCHERN による化学挙動解析を実施した。その結果は 5.7 節に示す。

5.6.1 試験体系のモデル化

図 5.4 に試験体系のモデル図を示す。各反応管は、長さ : 0.2 m、直径 : 0.1 m の円筒のボリュームで模擬した。入口管及び出口管は、長さ : 0.1 m、直径 : 0.1 m の円筒のボリュームで近似した。各ボリュームをつなぐ流路は、直径 : 0.085 m とした。主要な解析条件としては、管体内の初期状態は、60°C の空気 (N_2 : 29.3 kmol/m³、 O_2 : 7.32 kmol/m³、水蒸気はなし) のみで満たされていると仮定した。

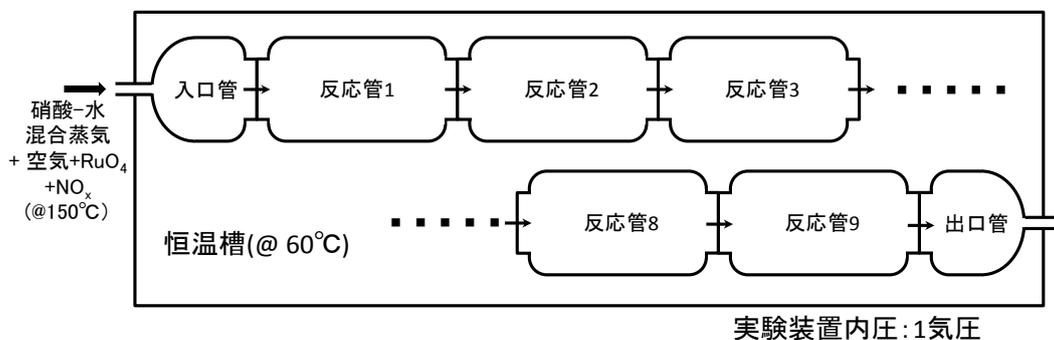


図 5.4 試験体系のモデル図 (参考文献 8) の図 2.1 を一部改変して転載)

5.6.2 CLPF-12 の解析

供給硝酸水溶液は、濃度：8.22 mol/L、供給速度：136 μ L/min とする。掃気用の気体は、空気で 0.6 NL/min (1.92×10^{-2} mol/min) である。NO₂ は 0.2NL/min で供給される N₂ ガスに 1% 含まれる。解析の結果、平衡状態では水の分圧：35.1 kPa、硝酸のモル分率： 1.67×10^{-2} であり、飽和温度は約 72.3 °C と推定される。空気成分である N₂ 及び O₂ は、他の化学種成分に比べ量的に多いため MELCOR の解析では非凝縮気体として考慮しているが、化学変化に伴う濃度変化は解析できない。それ以外の化学種は考慮していない。解析による反応管内の状態量の推定では、温度が最も重要なパラメータの一つである。反応管内の温度、とりわけ気相部の温度は、蒸気と凝縮液の共存状態で気液同温を仮定すれば飽和温度で規定される。冷却で奪われる熱量は、大半は凝縮の潜熱に費やされる。したがって、主要な解析条件の一つとして、試験終了時の各反応管内での凝縮液量が実測値に合うように反応管内面での熱流束を調整した。主要な計算結果を図 5.5 に示す。

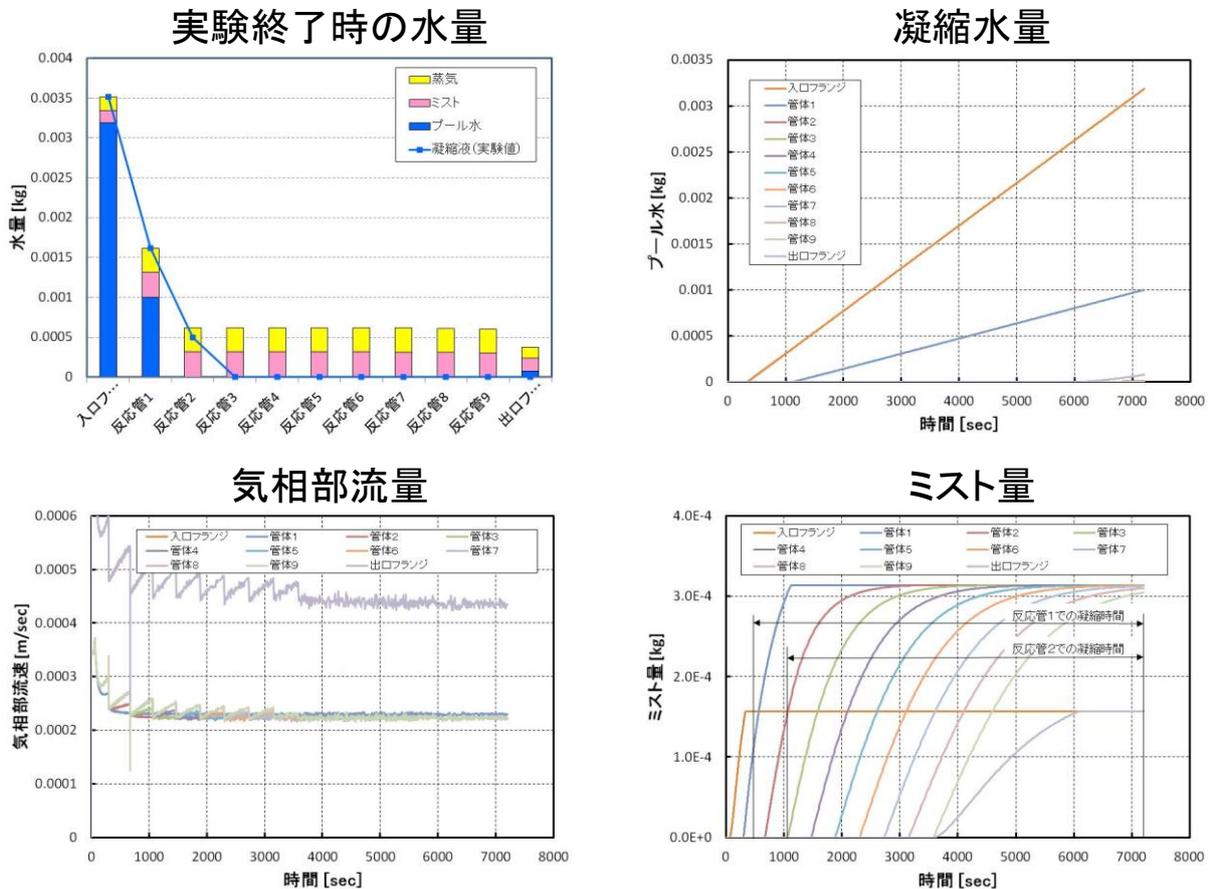


図 5.5 MELCOR による CLPF-12 の解析結果

5.7 CLPF-3～9 試験における NO₂ 発生速度の推定

NO_x の発生が Ru の凝縮水への移行に影響することが確認されている。このため SCHERN を用いた化学挙動解析では解析の境界条件として NO_x の発生速度が必要となる。CLPF-3～9 試験での硝酸水溶液の気化方法では NO_x が発生することが平成 28 年度に実施した試験で確認されている。しかし発生量が不測定のため、同様の気化方法により NO_x の発生速度を測定する予備試験

を実施し、その結果から CLPF-3～9 試験での NO_x の発生量を推定した。試験では NO₂ の発生が確認された。NO₂ の発生速度の測定結果を表 5.1 に示す。

表 5.1 の硝酸供給速度 [μmol/min] は、供給硝酸水濃度 [mol/L] 及び硝酸水供給速度 [μL/min] の積として求められる。Case1 及び Case2 を比較すると、両者の硝酸供給速度はほぼ同じであるのに対して NO₂ 発生速度には有意な差異が認められる。このことから NO₂ 発生速度は、硝酸供給速度に比例しないことが見て取れ、供給硝酸水濃度が影響していると考えられる。この点を考慮して、「供給硝酸水濃度」に対して、「硝酸水供給速度に対する NO₂ 発生速度の比」との関係を図示すると図 5.6 が得られる。両パラメータには明確な比例関係がある。

表 5.1 NO₂ の発生速度の実測値

試験ケース	Case1	Case2	Case3
供給硝酸水濃度 [mol/L]	8.22	1.94	0.37
硝酸水供給速度 [μL/min]	19.4	82.5	87.3
硝酸供給速度 [μmol/min]	159.5	160.1	32.3
NO ₂ 発生速度 [μmol/min]	2.0165	1.0169	0.5607
	1.5993	1.1379	0.4742
	2.0349	1.7124	0.4487
	1.6633	1.4476	
NO ₂ 発生速度平均値	1.8285	1.3287	0.4945

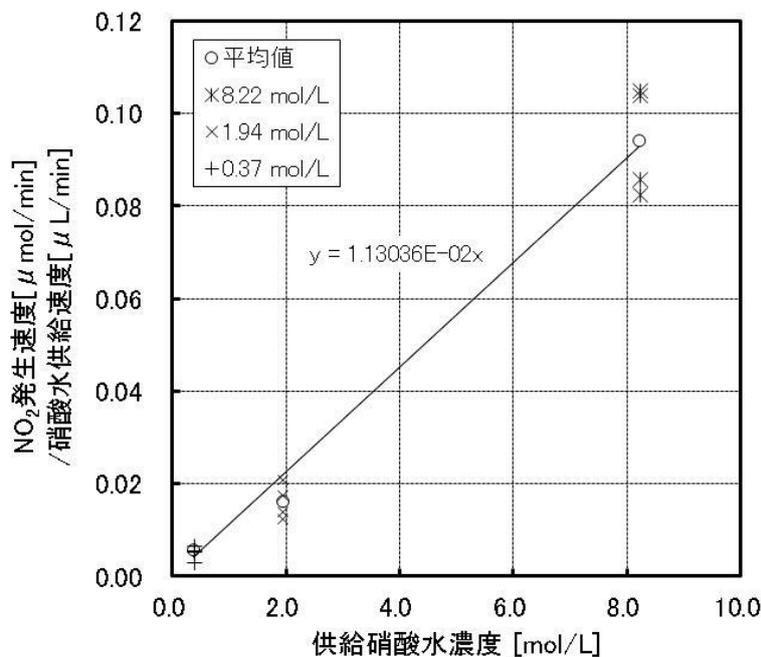


図 5.6 供給硝酸水濃度及び硝酸水供給速度に対する NO₂ 発生速度の比との関係

図 5.6 中の線型近似式を用いて CLPF-3～CLPF-9 の NO₂ 発生速度を推定した結果を表 5.2 に

示す。対比のため CLPF-11 の対応する値を追記した。後述の SCHERN の解析では、NO₂ の発生速度として表 5.2 の値を用いた。

表 5.2 CLPF-3~CLPF-9 の NO₂ 発生速度の推定結果

	供給硝酸水濃度 [mol/l]	NO ₂ /HNO ₃ [μmol/μL]	硝酸水供給速度 [μL/min]	NO ₂ 発生速度 [μmol/min]	NO ₂ 発生速度 [kg/s]
CLPF-3	0.55	6.22E-03	293.0	1.822	1.397E-9
CLPF-4	8.22	9.29E-02	87.5	8.130	6.233E-9
CLPF-5	2.33	2.63E-02	310.0	8.165	6.260E-9
CLPF-6	8.22	9.29E-02	389.0	36.144	2.771E-8
CLPF-9	8.22	9.29E-02	7777.0	722.605	5.540E-7
CLPF-11	8.22	—	77.4	223.0 ^{注)}	1.710E-7

注) CLPF-11 は NO₂ 供給速度

5.8 SCHERN を用いた化学挙動解析

MELCOR を用いた熱流動解析で得られた各反応管に流入及び流出する蒸気及びミスト流を境界条件として反応管ごとに化学反応解析を実施した。CLPF-3~CLPF-9 の入口管への流入 NO₂ 濃度は、表 5.2 に示す推定値を用いた。硝酸及び水を含めた化学種の各反応管への流入（又は流出）速度は、MELCOR の解析結果： W_{steam} [kg/s]（対象反応管からの流出蒸気流）をもとに流入（又は流出）蒸気の体積流量を反応管の体積で除した値に上流側の反応管内の当該化学種の濃度を乗じた値に等しいと仮定した（(5.39)式参照）。また、各試験での凝縮水の HNO₃ 濃度の実測値が、ほぼ供給硝酸濃度に等しいと判断されるため、解析では液相の HNO₃ 濃度を供給硝酸濃度に等しいと仮定した。化学挙動解析は、試験体系の上流側から逐次的に実施した。解析結果の一例として CLPF-5 の結果を図 5.7~図 5.9 に示す。これらの図から分かるように気液各相の各位化学種の濃度は試験終了時点には、ほぼ一定値に収斂している。評価対象とする試験の解析結果を表 5.3 に示す。

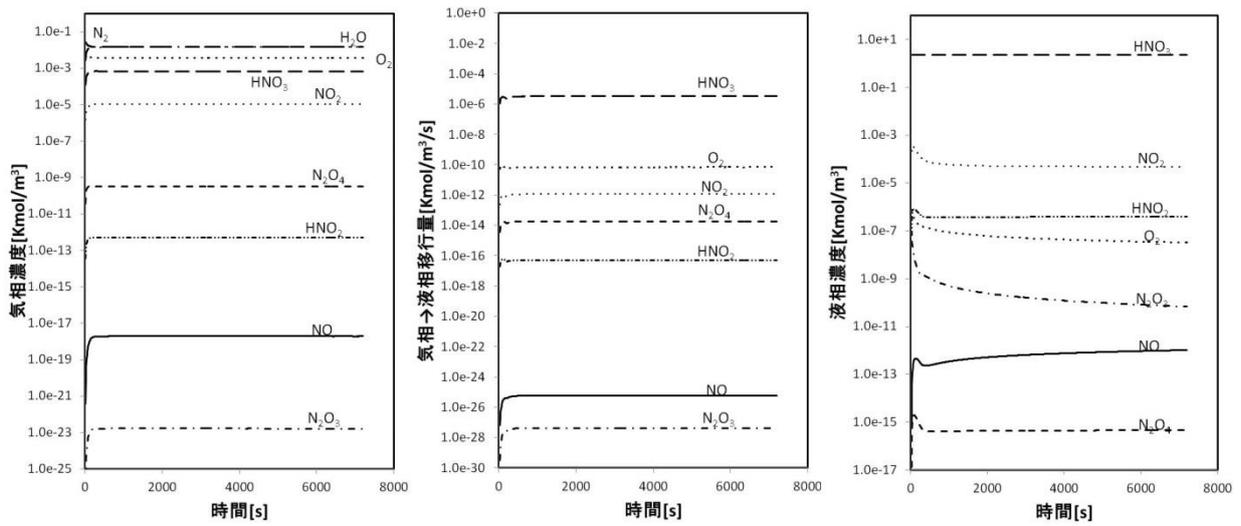


図 5.7 CLPF-5 での入口管の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化

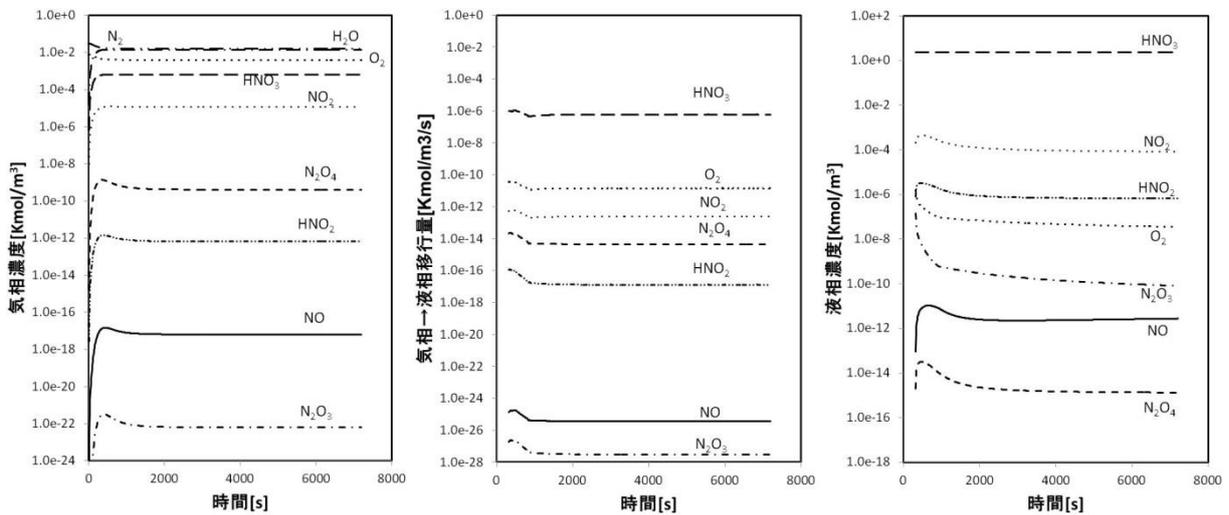


図 5.8 CLPF-5 での反応管 1 の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化

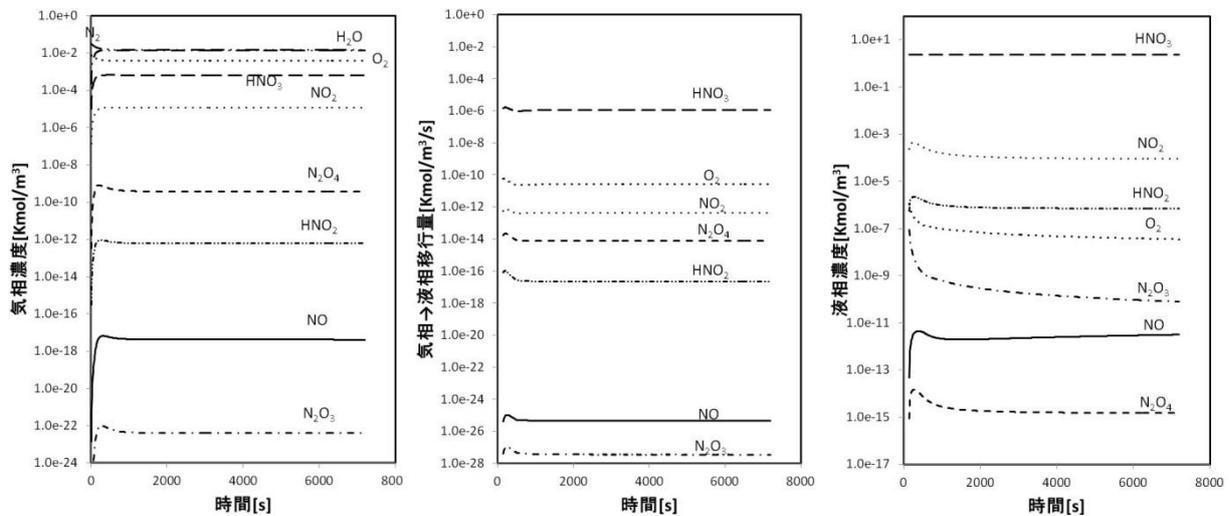


図 5.9 CLPF-5 での反応管 2 の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化

表 5.3 SCHERN による化学挙動模擬結果

		気相								液相						
		HNO3	HNO2	NO2	NO	N2O3	N2O4	O2	H2O	HNO3	HNO2	NO2	NO	N2O3	N2O4	O2
CLPF-3	入口管	1.62E-04	1.29E-13	2.43E-06	1.41E-19	3.02E-25	1.82E-11	3.58E-03	1.58E-02	5.41E-01	7.77E-08	4.82E-05	6.21E-14	2.89E-11	1.83E-17	2.11E-08
	反応管1	1.54E-04	1.61E-13	2.60E-06	3.72E-19	9.30E-25	2.38E-11	3.83E-03	1.50E-02	5.40E-01	1.85E-07	1.15E-04	3.14E-13	3.71E-11	1.04E-16	2.39E-08
	反応管2	1.43E-04	2.19E-13	2.80E-06	8.09E-19	2.56E-24	3.50E-11	4.12E-03	1.40E-02	5.40E-01	3.82E-07	2.34E-04	1.17E-12	4.87E-11	4.43E-16	2.74E-08
	反応管3	1.38E-04	2.67E-13	2.91E-06	1.43E-18	5.35E-24	4.58E-11	4.28E-03	1.36E-02	5.40E-01	3.06E-07	1.82E-04	7.41E-13	5.04E-11	2.84E-16	2.78E-08
	反応管4	1.36E-04	3.15E-13	2.98E-06	2.20E-18	9.44E-24	5.64E-11	4.38E-03	1.33E-02	5.40E-01	2.94E-07	1.67E-04	6.72E-13	5.22E-11	2.62E-16	2.83E-08
CLPF-4	入口管	8.23E-04	7.49E-13	1.87E-05	8.28E-18	2.75E-22	3.05E-09	6.18E-03	3.93E-03	8.11E+00	2.25E-06	2.12E-04	1.80E-11	2.53E-10	1.53E-14	6.21E-08
	反応管1	5.28E-04	8.28E-13	1.98E-05	1.76E-17	6.17E-22	3.39E-09	6.52E-03	2.52E-03	8.10E+00	5.08E-06	4.99E-04	7.98E-11	4.41E-10	7.83E-14	7.19E-08
	反応管2	4.19E-04	1.20E-12	2.06E-05	3.57E-17	1.73E-21	5.63E-09	6.80E-03	2.02E-03	8.11E+00	3.96E-06	3.80E-04	4.78E-11	3.48E-10	4.75E-14	7.26E-08
	反応管3	3.94E-04	1.35E-12	2.09E-05	5.05E-17	2.45E-21	6.60E-09	6.88E-03	1.91E-03	8.11E+00	3.57E-06	3.29E-04	4.90E-11	2.20E-10	3.86E-14	5.76E-08
	反応管4	3.45E-04	1.41E-12	2.11E-05	6.44E-17	3.59E-21	6.59E-09	6.95E-03	1.67E-03	8.11E+00	6.28E-06	5.51E-04	1.09E-10	4.29E-10	1.20E-13	8.05E-08
CLPF-5	入口管	6.79E-04	5.21E-13	1.11E-05	1.93E-18	1.65E-23	3.12E-10	3.65E-03	1.46E-02	2.30E+00	3.89E-07	4.84E-05	1.03E-12	6.87E-11	4.59E-16	3.25E-08
	反応管1	6.43E-04	6.09E-13	1.18E-05	4.21E-18	3.98E-23	3.72E-10	3.86E-03	1.38E-02	2.30E+00	7.02E-07	8.81E-05	3.15E-12	7.89E-11	1.49E-15	3.48E-08
	反応管2	6.21E-04	6.66E-13	1.21E-05	6.43E-18	6.46E-23	4.13E-10	3.98E-03	1.34E-02	2.30E+00	6.64E-07	8.42E-05	2.77E-12	8.12E-11	1.33E-15	3.53E-08
	反応管3	6.05E-04	7.12E-13	1.24E-05	8.49E-18	8.91E-23	4.46E-10	4.05E-03	1.31E-02	2.29E+00	6.58E-07	8.33E-05	2.67E-12	8.43E-11	1.31E-15	3.60E-08
CLPF-6	入口管	2.74E-03	1.78E-12	4.77E-05	1.44E-17	4.57E-22	4.65E-09	3.54E-03	1.26E-02	8.11E+00	2.65E-06	7.43E-05	1.64E-11	6.56E-10	2.13E-14	1.00E-07
	反応管1	2.61E-03	2.00E-12	5.03E-05	2.56E-17	8.67E-22	5.22E-09	3.73E-03	1.20E-02	8.11E+00	2.41E-06	6.88E-05	1.33E-11	6.78E-10	1.77E-14	1.02E-07
	反応管2	2.51E-03	2.14E-12	5.19E-05	3.39E-17	1.19E-21	5.61E-09	3.85E-03	1.15E-02	8.11E+00	2.71E-06	7.79E-05	1.63E-11	7.31E-10	2.24E-14	1.06E-07
	反応管3	2.50E-03	2.14E-12	5.19E-05	3.76E-17	1.32E-21	5.62E-09	3.85E-03	1.15E-03	8.11E+00	6.00E-07	1.76E-05	2.01E-12	1.15E-10	1.10E-15	4.19E-08
	反応管4	2.50E-03	2.15E-12	5.20E-05	3.95E-17	1.39E-21	5.63E-09	3.86E-03	1.15E-02	8.11E+00	6.28E-07	1.85E-05	2.55E-12	7.79E-11	1.20E-15	3.44E-08
CLPF-9	入口管	5.45E-03	9.42E-12	1.12E-04	6.17E-17	4.38E-21	2.39E-08	4.15E-04	2.51E-02	8.07E+00	3.90E-06	5.42E-06	7.69E-12	1.49E-08	4.66E-14	4.77E-07
	反応管1	5.78E-03	1.76E-11	1.53E-04	2.60E-16	2.54E-20	4.46E-08	5.68E-04	2.66E-02	8.08E+00	1.87E-05	5.49E-05	1.97E-10	2.30E-08	1.12E-12	6.01E-07
	反応管2	5.67E-03	2.29E-11	1.75E-04	5.00E-16	5.56E-20	5.82E-08	6.47E-04	2.61E-02	8.08E+00	1.93E-05	6.53E-05	1.96E-10	2.80E-08	1.19E-12	6.48E-07
	反応管3	5.54E-03	2.85E-11	1.95E-04	7.87E-16	9.78E-20	7.25E-08	7.27E-04	2.55E-02	8.08E+00	2.49E-05	8.98E-05	3.17E-10	3.53E-08	2.01E-12	7.32E-07
CLPF-11	入口管	4.54E-04	1.87E-10	2.86E-04	8.23E-14	4.39E-17	7.95E-07	6.68E-03	2.18E-03	8.11E+00	1.94E-05	4.91E-05	2.47E-10	7.84E-09	1.15E-12	3.43E-07
	反応管1	4.32E-04	2.12E-10	2.90E-04	1.18E-13	7.23E-17	9.44E-07	6.77E-03	2.08E-03	8.11E+00	2.29E-05	5.53E-05	3.48E-10	7.60E-09	1.59E-12	3.37E-07
	反応管2	4.32E-04	2.12E-10	2.90E-04	1.27E-13	7.76E-17	9.44E-07	6.77E-03	2.08E-03	8.11E+00	1.06E-05	2.55E-05	3.51E-10	3.50E-10	3.43E-13	7.08E-08
	反応管3	4.32E-04	2.12E-10	2.90E-04	1.29E-13	7.89E-17	9.45E-07	6.77E-03	2.08E-03	8.11E+00	1.41E-05	3.33E-05	5.24E-10	4.73E-10	6.02E-13	8.38E-08
CLPF-12	入口管	5.19E-04	1.35E-11	8.23E-05	7.30E-16	1.00E-19	5.36E-08	4.94E-03	2.47E-03	8.11E+00	4.03E-06	5.30E-05	2.77E-11	1.12E-09	4.39E-14	1.30E-07
	反応管1	4.90E-04	1.53E-11	8.36E-05	1.39E-15	2.14E-19	6.40E-08	5.02E-03	2.34E-03	8.11E+00	3.44E-06	4.42E-05	2.04E-11	1.09E-09	3.59E-14	1.29E-07
	反応管2	4.90E-04	1.54E-11	8.36E-05	1.79E-15	2.75E-19	6.42E-08	5.02E-03	2.34E-03	8.11E+00	9.14E-07	1.17E-05	6.12E-12	6.01E-11	2.53E-15	3.01E-08

5.9 化学的パラメータの模擬結果に基づく実験データの分析

5.9.1 凝縮液量と凝縮液中の Ru 濃度との関係

図 5.10 に凝縮液量と凝縮液中の Ru 濃度との関係を示す。相関の類似性から次のように分類できる。

- Gr.1 : CLPF-4、CLPF-11、CLPF-12
- Gr.2 : CLPF-3、CLPF-5、CLPF-6
- Gr.3 : CLPF-9

各グループの特徴として、

- Gr.1 及び Gr.3 は、Ru 凝縮液中濃度は凝縮液量に依存しない、
- Gr.2 は凝縮水が減少する下流側で Ru 凝縮液中濃度が減少する。

Gr.2 を基準として次の傾向がある。

- Gr.1 は、凝縮液量：小、Ru 凝縮水中濃度：高
- Gr.3 は、凝縮液量：大、Ru 凝縮水中濃度：低

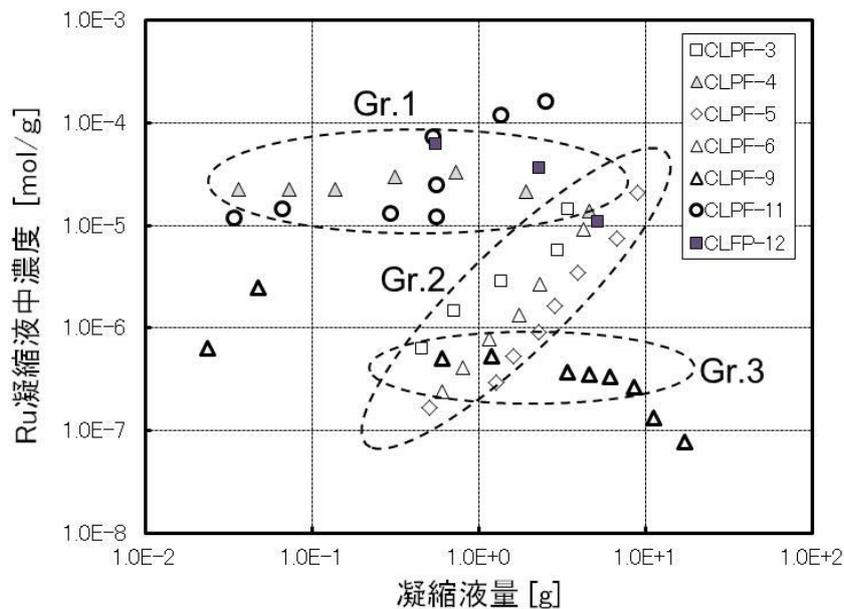


図 5.10 凝縮液量と凝縮液中の Ru 濃度との関係

5.9.2 相関の類似性の要因の分析

要因の候補として次の 4 点について分析した。

- 凝縮速度と凝縮水への Ru 移行速度
- 液相中の平均 HNO₂ 濃度と平均 Ru 移行速度
- 試験終了時の凝縮液量と凝縮速度
- 硝酸供給速度と反応管内の飽和温度の推定値

(1) 凝縮速度と凝縮水への Ru 移行速度

図 5.11 に凝縮速度と凝縮水への Ru 移行速度との相関を示す。何れの試験も両者の間に明確な相関があり、ミストへの吸着/溶解が凝縮水への Ru 移行の促進因子の一つと考えられる。

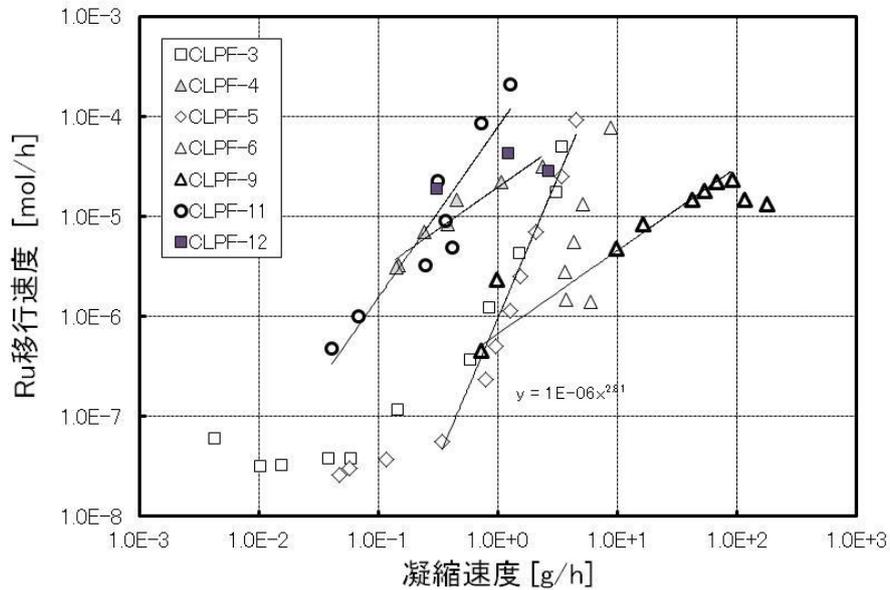


図 5.11 凝縮速度と凝縮水への Ru 移行速度との関係

(2) 液相中の平均 HNO₂ 濃度と平均 Ru 移行速度

図 5.12 に液相中の平均 HNO₂ 濃度と平均 Ru 移行速度の相関を示す。HNO₂ 濃度に対して Ru 移行速度は正の相関があり、液相中の HNO₂ の化学的影響が Ru の移行促進の一つと考えられる。HNO₂ 濃度は相対的に Gr.1 及び Gr.3 は高、Gr.2 は低い傾向があるが、グループ間での明確な差異はない。

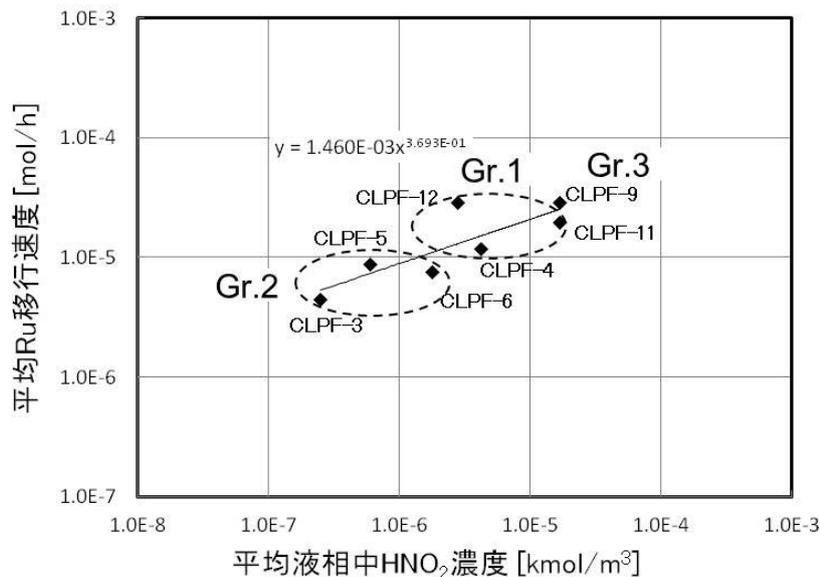


図 5.12 液相中の平均 HNO₂ 濃度と平均 Ru 移行速度との関係

(3) 試験終了時の凝縮液量と凝縮速度

図 5.13 に試験終了時の凝縮液量と凝縮速度との関係を示す。供給硝酸液量に比例して最終凝縮液量には、Gr.1<Gr.2<Gr.3 の関係があるが、グループ間での明確な差異は認められない。

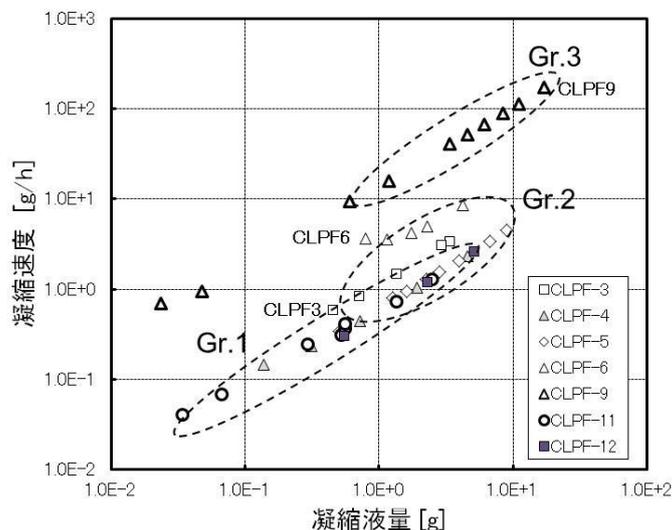


図 5.13 試験終了時の凝縮液量と凝縮速度との関係

(4) 硝酸供給速度と反応管内の飽和温度の推定値

図 5.14 に硝酸供給速度と反応管内の飽和温度の推定値の関係を示す。図から分かるように硝酸供給速度には明確な差異があり 3つのグループに分かれている。図 5.10 及び図 5.13 に示すように Gr.3 の凝縮水量が多いにも拘わらず、Ru 移行量が相対的に少ない。その要因として、気相の速い流れが阻害因子として作用していることが考えられる。

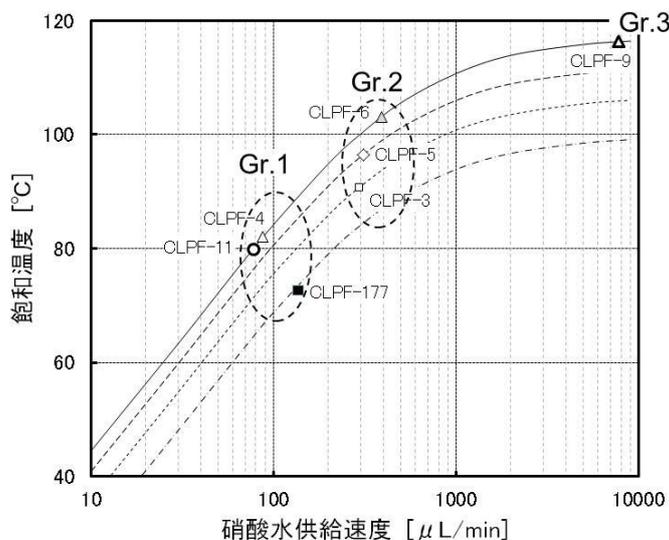


図 5.14 硝酸供給速度と反応管内の飽和温度の推定値の関係

5.9.3 凝縮水への Ru 移行速度に係る相関の定性的な考察

5.9.2 に示した相関の類似性の要因の分析より、Ru の凝縮水への移行を促進する因子及び阻害する因子として次の因子が挙げられる。

移行促進因子

- ミストに吸着/溶解し、凝縮水へ移行
- 液相中の HNO₂ による化学的な移行促進

阻害因子

- 気相の速い流れ

これらの因子から、各 Gr の Ru 移行速度の特徴として次の点を挙げる事ができる。

Gr.1 : HNO₂ の化学的促進因子が優位

Gr.2 : Gr.1 に比べ凝縮水が多く、下流側で気相中 Ru が減少し Ru 凝縮水中濃度の低下

Gr.3 : 気相流速の阻害因子が優位

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

4 章の Ru 気液接触試験では Ru の HNO₂ 溶液の単位液面当たりへの移行速度 [$\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{min}$] を測定した試験が示されている。一方、図 5.12 に示すように液相中の HNO₂ 濃度と平均 Ru 移行速度 [mol/h] との相関が得られている。これら二つの速度の比較を試みる。両者を比較するには気相部移行試験での反応管内の気相部に浮遊するミストの総表面積が必要である。そこで、次のようにミストの諸元を仮定した。

半径 : 4.5 μm (赤城山での霧の実測値⁹⁾ の平均)

気相中上限密度 : 0.1 kg/m^3 (MELCOR の既定値)

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

図 5.5 に示す MELCOR の熱流動解析結果のミスト量は、各反応管内の凝縮量を実験値に近づけるため下流側へのミストの流入を増加するよう気相中のミスト上限値を 0.2 kg/m^3 としている。既定値での反応管内のミスト量は半分の $1.57 \times 10^{-4} \text{ kg}$ (体積は $1.57 \times 10^{-7} \text{ m}^3$) なる。これよりミスト総表面積は、 $3 \times 1.57 \times 10^{-7} [\text{m}^3] / 4.5 \times 10^{-6} [\text{m}] = 0.104 [\text{m}^2]$ と求まる。Ru 気液接触試験で用いた HNO₂ 水溶液の濃度は 0.025 mol/L である。図 5.12 中に示した累乗近似式より 0.025 mol/L の液相亜硝酸濃度に対する Ru 移行速度は $3.74 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{h}$ となる。この値及びミスト総表面積より、単位面積当たりの移行速度は、60.0 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{min}$ と求まる。この値は、Ru 気液接触試験結果である 104.2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{min}$ と比較して、仮定したパラメータの不確かさを考慮すれば概ね整合した値と判断できる。

5.11 まとめ

硝酸-水混合蒸気の凝縮時での気体状 Ru の移行挙動に及ぼす NO_x の影響解明に係る実験のデータ整理での成果として次の点を挙げる事ができる。

- 反応速度式を連立して解く数学ライブラリ (DVODE) を用いてモデル化した速度式の一部見直し
- 平成 28 年度実施の MELCOR による熱流動解析 5 ケース (CLPF-3、-4、-5、-6 及び-9) の解析結果を境界条件として NO₂ の発生量の推定値を基に化学挙動解析を実施
- 平成 29 年度試験 (CLPF-11) 及び平成 30 年度試験 (CLPF-12) の 化学挙動解析の実施
- 気液各相の HNO₂ 等の濃度との相関に着目した実験データの分析
- Ru の凝縮水への移行は、凝縮水発生速度、凝縮水中の HNO₂ 濃度、及び気相部流速に依存することの解明
- HNO₂ 濃度に対する Ru 移行速度の相関と Ru 気液接触試験結果との比較より両者の整合性を確認

参考文献

- 1) 日本原子力研究開発機構, 「平成 29 年度原子力施設等防災対策等委託費 (再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等) 事業 事業報告書」平成 30 年 3 月 (2017), https://www.nsr.go.jp/nra/shotatsu/yosanshikou/itaku_houkoku_h29.html[ControlCode:291406], 2019/02/07 閲覧.
- 2) R. O. Gauntt *et al.*, *MELCOR Computer Code Manuals, Vol. 2: Reference Manuals, Version 1.8.5 May 2000*, NUREG/CR-6119, Vol. 2, Rev. 2, SAND2000-2417/2 (2000).
- 3) 桧山 美奈 他, “SCHERN : 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での NO_x の化学的挙動解析プログラム”, JAEA-Data/Code 2019-nnn (2019、刊行予定)
- 4) J.A. Patwardhan, *et al.*, “Unified Model for NO_x Absorption in Aqueous Alkaline and Dilute Acidic Solutions,” *AIChE J.*, Vol.49, No.11 (2003)
- 5) K.G. Loutet, *et al.*, “Experimental Measurements and Mass Transfer/Reaction Modeling for an Industrial NO_x Absorption Process,” *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011)
- 6) 吉田 一雄 他, “再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での FP 硝酸塩の脱硝に伴い発生する NO_x の化学的挙動解析”, 日本原子力学会和文論文誌、Vol.18, No.2 掲載予定 (2019).
- 7) NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2017 年 12 月 21 日閲覧
- 8) 吉田 一雄 他, “再処理施設の高レベル廃液の蒸発乾固事故での気体状ルテニウムの凝縮水への移行速度に係る相関式の導出”, JAEA-Research 2017-015 (2017)
- 9) 福山 力, “霧粒の大きさを測る”, 国立環境研究所ニュース 11 巻 6 号(1993).

6. 高レベル濃縮廃液（模擬廃液）中の共存物質の影響等を踏まえた揮発性 Ru の移行挙動の把握

6.1. 概要

既往の研究¹⁾によると、沸騰初期段階において廃液中に存在する亜硝酸により、揮発性 Ru 化合物の気相への移行が抑制される可能性が示唆されている。放射性実廃液では、放射線分解によって廃液中に亜硝酸が生成される一方で、沸騰により廃液中に存在する亜硝酸は放出されることから、廃液の沸騰が継続している条件下での揮発性 Ru 化合物の気相への移行挙動を、廃液中の亜硝酸量と関連付けて評価するためのデータを取得することが重要と考えられる。そのため、亜硝酸を高レベル濃縮廃液の模擬廃液に添加し、加熱する試験を行い、揮発性 Ru 化合物や亜硝酸の気相への移行挙動に係るデータを取得するための試験を実施した。

6.2. 試験

6.2.1 試験条件

今回実施する試験条件を表 6.1 に示す。試験条件を決定する際、亜硝酸濃度が最も重要なパラメータと考えられる。そのため、亜硝酸濃度を実際の高レベル濃縮廃液における亜硝酸濃度の付近で複数設定することを目標とすることとした。高レベル濃縮廃液中の亜硝酸濃度について文献を調査したところ、化学量論的に高レベル濃縮廃液中の亜硝酸濃度は CEA 試験²⁾における濃縮液の亜硝酸濃度と同量～4 倍以上と評価できる³⁾とのことから、高レベル濃縮廃液に含まれる亜硝酸濃度は 0.02～0.08 mol/L 程度であることが推測される。また、東海再処理施設における高レベル廃液中の亜硝酸濃度は約 0.042 mol/L である³⁾とのことであり、この範囲内である。以上のことから、今回の試験では、高レベル濃縮廃液中の亜硝酸濃度を 0.02～0.08 mol/L と想定して、加熱試料中の亜硝酸濃度条件を決定することとした。また加熱条件としては、蒸気流速が 1.3 cm/s になるような加熱密度を基準とした。この蒸気流速 1.3 cm/s は、高レベル濃縮廃液の発熱密度が 5 W/L⁴⁾の場合に想定される、蒸発乾固事象の沸騰初期段階で貯槽内を蒸気が上昇する速度である⁵⁾。なお、実貯槽で想定されるよりも高い蒸気流速となる場合についても確認するため、蒸気流速を約 1.7 cm/s とした試験も行うこととした。

今回は、模擬高レベル濃縮廃液（以下、模擬廃液という。）を加熱試料として使用した。模擬廃液の組成は文献⁶⁾を参考に決定した。使用した模擬廃液の組成を表 6.2 に示す。加熱試料から気相に移行した Ru、Cs（沸騰初期段階における難揮発性元素の代表として選出）元素及び亜硝酸等を回収液（2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液）に通すことで回収し、6.2.4 節で述べる方法を用いて定量した。これは、亜硝酸イオンがアルカリ性溶液内では比較的安定であることから、亜硝酸イオンの分解を防ぐことができるためである。また、水酸化ナトリウム濃度が 1 mol/L 以上のとき N₂O₃ の吸収速度が大きくなる⁷⁾ことから、NO_x 回収効率の向上も見込まれる。

表 6.1 亜硝酸添加試験条件一覧

目標亜硝酸濃度	加熱条件	送気条件
—	沸騰初期における蒸気の流速が 1.3 cm/s となる加熱条件	約 1 L/min の流速で乾燥空気を加熱容器内へ送気する。
0.02 mol/L		
0.04 mol/L		
0.06 mol/L		
0.08 mol/L	沸騰初期における蒸気の流速が 1.7 cm/s となる加熱条件	
—		
0.04 mol/L		
0.08 mol/L		

表 6.2 使用した模擬廃液の組成

元素	使用試薬	濃度 [mol/L]
H	HNO ₃	2.24
P	H ₃ PO ₄	3.89×10 ⁻³
Cr	Cr(NO ₃) ₃	7.00×10 ⁻³
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

6.2.2 試験装置

試験装置として、図 6.1 に示す亜硝酸添加試験装置を用いた。本試験における条件と装置の概要を表 6.3 に示す。

H29 年度事業の試験結果⁸⁾では、亜硝酸を多量に添加した試験条件（目標亜硝酸濃度を 0.1 mol/L とした試験）において亜硝酸を添加しない、または比較的少量を添加した試験に比べて Ru、Cs 共に移行割合が大きく増加する結果が得られた。これは、加熱試料への亜硝酸ナトリウム水溶液の添加による局所的な NO_x の発生に伴い気泡が生成し、気泡がはじけることにより飛沫同伴量が増加したものと考えられる。この亜硝酸ナトリウム水溶液の添加による飛沫同伴量増加の影響を小さくするため、図 6.2 に示すような加熱試料の液面を 2 分するための仕切りを設けた加熱容器を用いた。以下では 2 分された加熱容器内のうち、亜硝酸ナトリウム水溶液を添加する方を添加側、そうでない方を測定側ということとする。この加熱容器の仕切り板は容器の底面から約 15 mm よりも上にあり、容器の円筒部分と一体となっている。このため、回転子を用い加熱試料を攪拌することにより添加側と測定側の間で亜硝酸イオンの移行を速やかに行い、かつ測定側の液面に亜硝酸ナトリウム水溶液を添加することによる気泡の発生を極力抑制した。また、飛沫同伴による各元素の回収液への移行を防ぐため、加熱容器測定側から回収容器間の配管の途中にフィルタを設置した。これにより、回収液では移行する Ru のうち揮発性 Ru のみの経時変化を測定することとした。

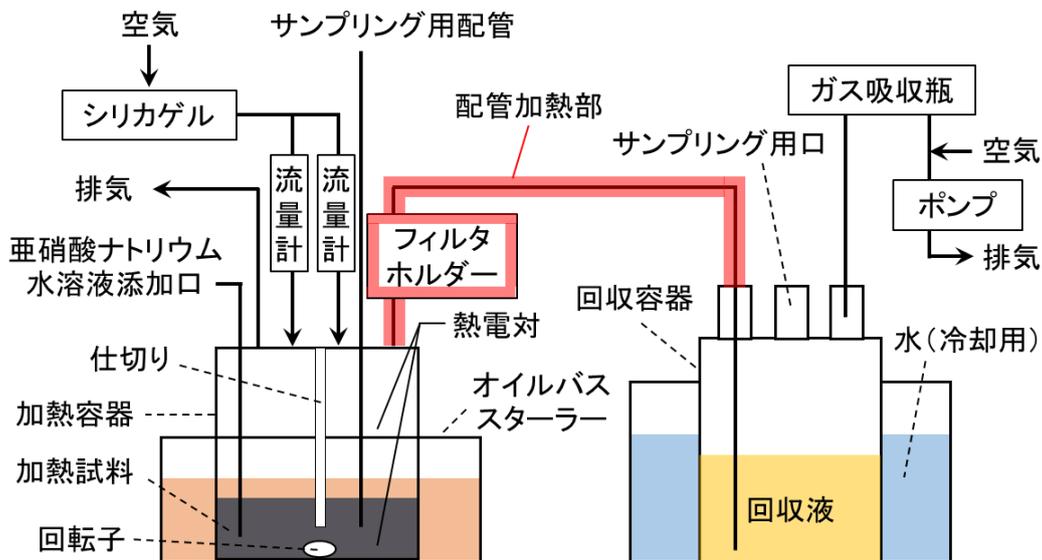


図 6.1 亜硝酸添加試験装置の概略図



図 6.2 使用した加熱容器の写真

本装置では加熱試料をオイルバスにより加熱し、それにより発生した揮発性 Ru、亜硝酸等をポンプを用いて送気することより回収液まで移行させ、回収した。送気するガスはシリカゲルにより乾燥させた空気、送気流量は流量計で測定した。加熱容器と回収容器間の配管での凝縮を防ぐため、配管を加熱した。回収液が高温になることによる亜硝酸の分解を防止するため、回収容器をチラー内に設置し水により冷却した。加熱試料と回収液をサンプル試料とするため、加熱容器と回収容器にそれぞれサンプリング用口を設けた。加熱容器には亜硝酸ナトリウム水溶液を添加するための亜硝酸ナトリウム水溶液供給口が設けてあり、シリンジポンプ（アズワン製、SPDC-1）による加熱中の亜硝酸ナトリウム水溶液（または超純水）の添加のために使用した。加熱試料の温度と加熱容器内気相の温度を測定できるように熱電対を設置した。

表 6.3 亜硝酸添加試験における試験条件と装置の概要

加熱試料	模擬廃液。または、模擬廃液に亜硝酸ナトリウムを加えた溶液。
回収液	2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を使用。
加熱容器	加熱試料を入れ、オイルバス内に設置する。 内部に仕切りを設けた容器（ホウケイ酸ガラス製、図 6.2）を使用。
回収容器	回収液を入れ、水を張ったチラー内に設置する。 1,000 mL セパラブルフラスコ（ホウケイ酸ガラス製）を使用。
加熱機器	オイルバス（アズワン製、EOS-200RD）を使用。
冷却機器	チラー（トーマス科学製、T-10L）を使用。水の温度は 10°C に設定。
配管	テフロンチューブまたはシリコンチューブを使用。 加熱容器と回収容器間の配管はテフロンチューブを用い、配管外部からリボンヒータにより 120°C 程度に加熱。
フィルタ	直径 47 mm のシリカ濾紙（ADVANTEC 製、QR-100）を使用。 PFA 製のフィルタホルダー（ADVANTEC 製、プラスチックホルダー PFA-47）を使用し、リボンヒータにより 120°C 程度に加熱。
温度計測	熱電対を用い、加熱試料温度と加熱容器内気相の温度を測定。
送気	シリカゲルにより乾燥させた空気をポンプにより送気。 流量計の測定値を各 0.5 L/min 程度に適宜調整。（添加側と測定側を合わせて約 1 L/min の流量。）
亜硝酸ナトリウム水溶液	亜硝酸ナトリウム試薬（和光純薬、または富士フイルム和光純薬製）を超純水で適当な濃度に希釈して調製。 シリンジポンプを用いて加熱試料中に連続的に添加。

6.2.3 試験方法

加熱試料 200 mL を入れた加熱容器をオイルバス内に、回収液 500 mL を入れた回収容器をチラー内に設置した。チラーの水の温度が 10°C、配管加熱部の温度が 120°C となった後ポンプを起動し、送気ガス流量を各 0.5 L/min に調整し、オイルバスによる加熱とシリンジポンプによる亜硝酸ナトリウム水溶液（または超純水）の添加を開始した。加熱試料中の亜硝酸濃度を調整するため、この亜硝酸ナトリウム水溶液（または超純水）は連続的に添加しており、各試験間で添加量は一定とした。

加熱試験中は加熱試料と回収液を経時的にサンプリング（加熱開始から約 20 分で沸騰するため、20 分から 5 分間隔で行った。）した。1 回のサンプリングにおける加熱試料でのサンプル量は 1 mL 程度、回収液のサンプル量は 2 mL とした。サンプリングした加熱試料のうち、0.1 mL を速やかにスルファニル酸を含む塩酸水溶液に入れ混合した。これは、サンプル試料中の亜硝酸イオンをスルファニル酸でジアゾ化することにより、亜硝酸濃度の減少を防ぐためである。

加熱試験後、加熱容器と回収容器間の配管を 2mol/L 硝酸水溶液、超純水、及び Ru 溶出液（5 g/L ペルオキシ二硫酸カリウムを含む 0.2 mol/L 水酸化カリウム水溶液）により洗浄し、配管内部に付着した Ru、Cs 等を回収した（これにより得た水溶液を配管洗浄液という。）。フィルタは 2mo/L 硝酸水溶液と Ru 溶出液にそれぞれ浸け置くことで、捕集した Ru、Cs 等を回収した（これにより得た水溶液をフィルタ洗浄液という。）。

6.2.4 分析方法

(1) 亜硝酸濃度測定 (加熱試料、回収液)

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

(2) 元素濃度測定 (加熱試料、回収液、配管洗浄液、フィルタ洗浄液)

元素濃度は Ru、Cs、Zr について ICP-MS (PerkinElmer 製 ELAN DRC-e) により定量した。Ru は本研究の目的である移行挙動を確認するためであり、Cs はその対照として難揮発性元素の代表として定量した。また、Zr 濃度は 6.2.4 (3)における酸濃度測定における定量に使用するためである。

(3) 硝酸濃度測定 (加熱試料)

加熱試料の硝酸濃度の測定のため、自動滴定装置を使用し、サンプル試料中の酸濃度を測定した。測定の際、緩衝剤としてシュウ酸アンモニウムを用いた。このためサンプル試料中の Zr が錯体を形成し、Zr 濃度の 2 倍分酸濃度が低下するため、6.2.4 (2)で定量した Zr 濃度により補正を行った。これにより得られた酸濃度から亜硝酸濃度を差し引き、加熱試料中の硝酸濃度とした。

(4) 硝酸濃度測定 (回収液)

回収液の硝酸濃度の定量方法は JIS 規格の銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (JIS K 0102 2013 43.2.3) に準じた。この方法は溶液中に存在する硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元し、亜硝酸イオンとして定量する方法である。そのため、適度に希釈したサンプル試料を銅・カドミウムカラムに通して得られた試料を 6.2.4 (1)と同様に測定し、得られた濃度から 6.2.4 (1)で測定した亜硝酸イオン濃度を差し引き、サンプル試料中に存在する硝酸濃度とした。

6.2.5 試験結果及び考察

(1) 実貯槽の蒸気流速を想定した条件における試験

実貯槽の蒸気流速を想定した条件における試験として、目標とする蒸気流速が 1.3 cm/s である試験を加熱試料中の亜硝酸濃度をパラメータとして 5 試験実施した。実施した各試験における試験番号と試験条件の一覧を表 6.4 に示す。

また、各試験における液相の温度履歴を図 6.3 に示す。いずれの試験においても沸騰状態における液温は約 103°C で安定していた。

表 6.4 実施した各試験の番号と条件一覧

試験名	目標 亜硝酸濃度	目標 蒸気流速	溶液添加条件	添加した水溶液中の 亜硝酸ナトリウム濃度
1.3-base	—	1.3 cm/s	試験開始時からシリ ンジポンプを用いて 亜硝酸ナトリウム水 溶液（または超純水） を連続的に添加（2.4 mL/min）。	(超純水)
1.3-0.02	0.02 mol/L			0~20min: 0.22 mol/L 20min~: 0.07 mol/L
1.3-0.04	0.04 mol/L			0~20min: 0.85 mol/L 20min~: 0.14 mol/L
1.3-0.06	0.06 mol/L			0~20min: 1.45 mol/L 20min~: 0.43 mol/L
1.3-0.08	0.08 mol/L			0~20min: 2.05 mol/L 20min~: 0.69 mol/L

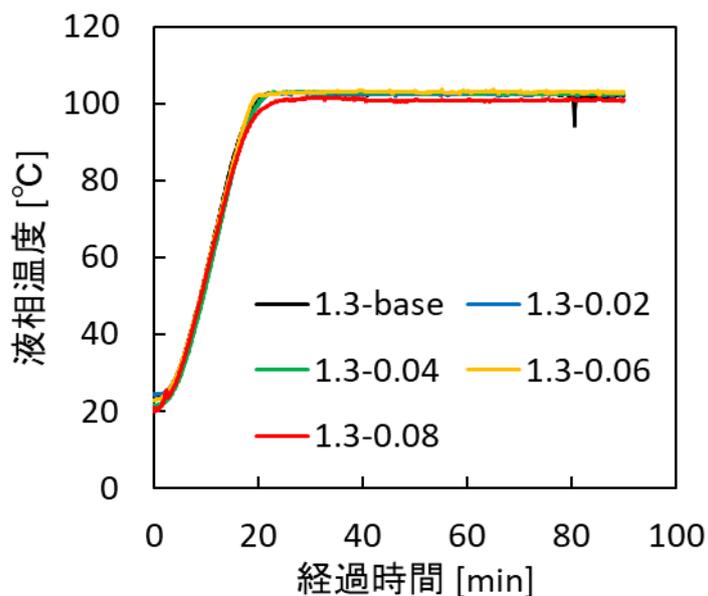


図 6.3 加熱試料の液温（蒸気流速 1.3 cm/s）

1) 蒸気流速

測定した加熱試料中の Cs 濃度を元に、加熱試料と回収液の液量を計算した。加熱試料中の Cs 濃度の測定結果を図 6.4 に、計算した加熱試料と回収液の液量をそれぞれ図 6.5、図 6.6 に示す。加熱試料の液量は(6.1)式により計算した。これは、加熱試料の水分の蒸発による減少分を Cs 濃度から計算し、サンプリングと水溶液添加による効果を考慮したものである。ここで、加熱試料中の Cs 量に比べ、移行する Cs 量は小さいため、移行による Cs 濃度の変化はないと考えた。また、回収液の液量は(6.2)式により計算した。これは、加熱試料液量の減少分が回収液に移行したと仮定し、サンプリングと水溶液添加による効果を考慮したものである。

加熱開始から約 20 min で沸騰が始まるため、20 min 経過までは亜硝酸濃度調製のため水溶液添加により加熱試料液量が増加した。蒸気流速 1.3 cm/s の条件では、20 min 以降の Cs 濃度がほぼ一定であることから、試験中において加熱試料の濃縮はほとんど進んでいないことが確認できた。

どの条件においても回収液量がほぼ直線的に増加していることから、試験中の蒸気流速がおおよそ安定していることが確認できた。

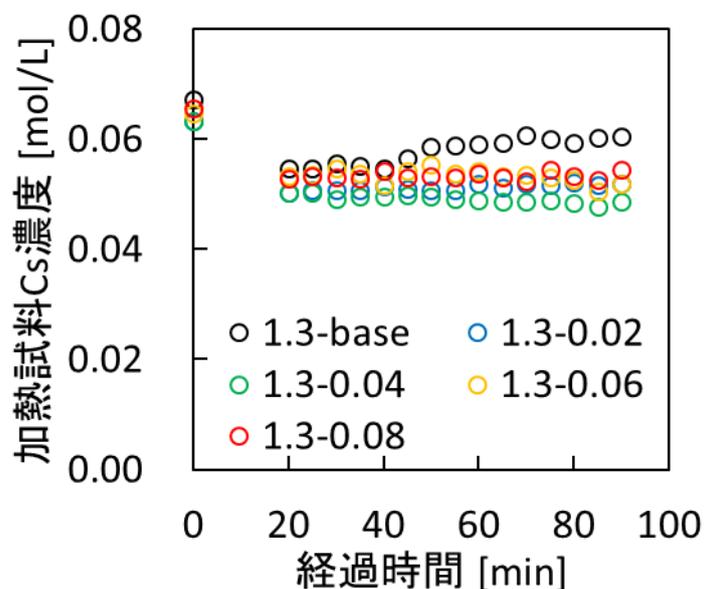


図 6.4 加熱試料中の Cs 濃度 (蒸気流速 1.3 cm/s)

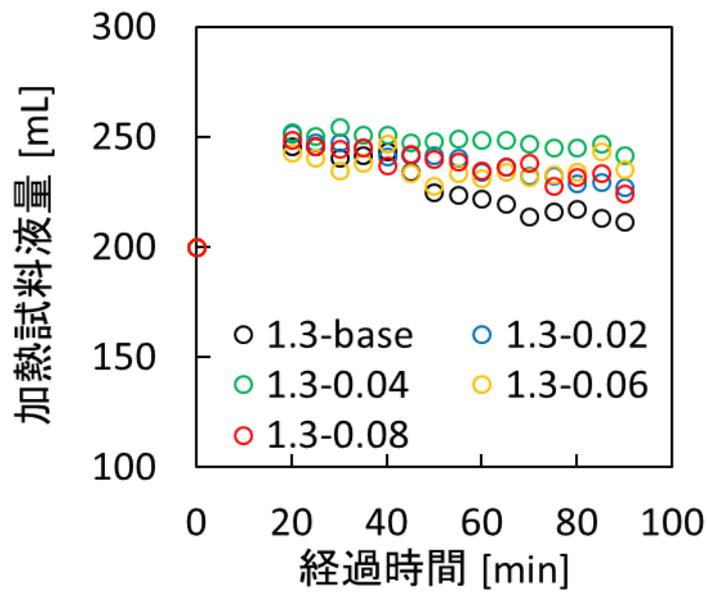


図 6.5 加熱試料の液量 (蒸気流速 1.3 cm/s)

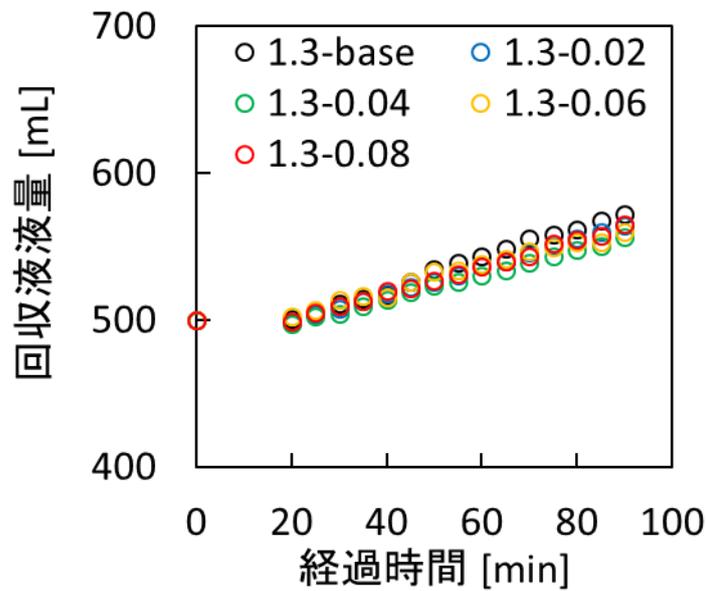


図 6.6 測定側回収液の液量 (蒸気流速 1.3 cm/s)

$$Vh_n = (Vh_{n-1} \cdot x_{n-1}) \frac{C_{n-1}}{C_n} \quad (6.1)$$

$$Vc_n = Vc_{n-1} \cdot y_{n-1} + (Vh_n - Vh_{n-1}) + a_n \quad (6.2)$$

- Vh_n : n 回目のサンプリング時における加熱試料液量 [L]
 x_n : n 回目にサンプリングした加熱試料サンプル量 [L]
 C_n : n 回目にサンプリングした加熱試料中の Cs 濃度 [mol/L]
 Vc_n : n 回目のサンプリング時における回収液液量 [L]
 y_n : n 回目にサンプリングした回収液サンプル量 [L]
 a_n : n-1 回目から n 回目のサンプリングの間に加熱試料に添加した水溶液液量 [L]

また、水分の移行速度、蒸気流速、移行 NO_x 量、NO_x の蒸気に対する体積割合について計算した結果を表 6.5 に示す。蒸気流速は、回収液に移行した水分が全て 103°C の水蒸気として移行したと仮定し、単位時間当たりの移行体積量を加熱試料の表面積で割ることにより求めた。また、回収液で捕集した NO_x の濃度と液量から移行 NO_x 量を計算した。そして、NO_x についても 103°C のガスとして移行すると仮定した場合、移行した蒸気量に対しての NO_x の体積割合を計算した。

移行した NO_x 量は添加した亜硝酸ナトリウム水溶液の濃度が高いほど大きくなった。また、亜硝酸ナトリウム水溶液を加熱試料に添加することによって発生する NO_x ガスの量は、ガスの体積のみで考えると、沸騰に伴う蒸気量よりも小さいため、NO_x ガスによる加熱試料から回収液へのガスの移行速度への影響は小さいと考えられる。

表 6.5 各試験における蒸気流速と移行 NO_x 量

試験番号	蒸気流速 [cm/s]	移行 NO _x 量 [mmol]	NO _x ガスの 体積割合 [%]
1.3-base	1.33	19.2	0.34
1.3-0.02	1.27	21.4	0.41
1.3-0.04	1.17	31.3	0.65
1.3-0.06	1.15	81.8	1.6
1.3-0.08	1.26	143	2.7

2) 亜硝酸濃度

測定した加熱試料と測定側回収液中の亜硝酸濃度をそれぞれ図 6.7、図 6.8 に示す。5 試験ともほぼ目標とする加熱試料中の亜硝酸濃度を維持することができた。

回収液中の亜硝酸濃度はいずれの試験においても増加しており、亜硝酸濃度の増加傾向から、添加した水溶液中の亜硝酸濃度が高いほど亜硝酸の分解が早く起こると考えられる。

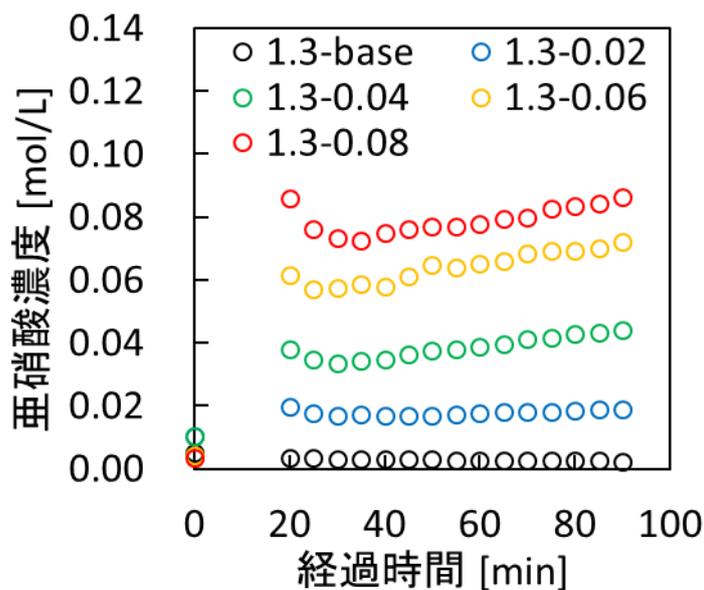


図 6.7 加熱試料中の亜硝酸濃度 (蒸気流速 1.3 cm/s)

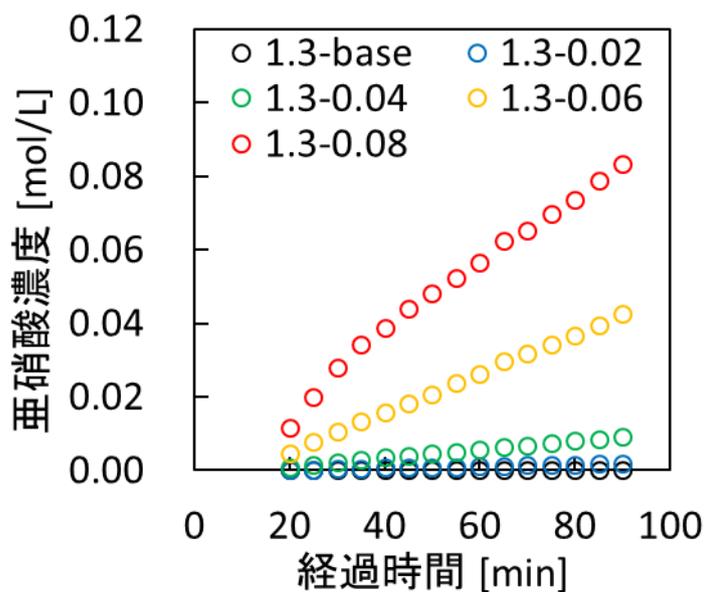


図 6.8 測定側回収液中の亜硝酸濃度 (蒸気流速 1.3 cm/s)

3) 硝酸濃度

測定した加熱試料中の硝酸濃度を図 6.9 に示す。

蒸気流速 1.3 cm/s の条件の試験では加熱試料の濃縮がほとんど起こらないため、1.3-base における 20 min 以降の硝酸濃度はほぼ一定値となった。亜硝酸濃度が高い条件程、硝酸濃度が下がっていく傾向が見られたが、1.3-0.02 と 1.3-0.04 では 1.3-base とあまり差は見られず、1.3-0.06、1.3-0.08 と高濃度の条件では比較的顕著な差が見られた。

この亜硝酸ナトリウム水溶液の添加による硝酸濃度の減少は(6.3)式の反応が原因と考えられる。表 6.5 に示したように、亜硝酸ナトリウム水溶液を加熱試料に添加することによって発生する NO_x の総量は沸騰に伴う蒸気量よりも小さいと評価できた。しかしながら、本章での試験では、加熱試料に対してシリンジポンプにて亜硝酸ナトリウム水溶液を添加したため、加熱試料と亜硝酸ナトリウム水溶液が接触することによって局部的に(6.3)式の反応が起こり、加熱試料中の硝酸と亜硝酸の減少と共に NO_x が発生したことが考えられる。

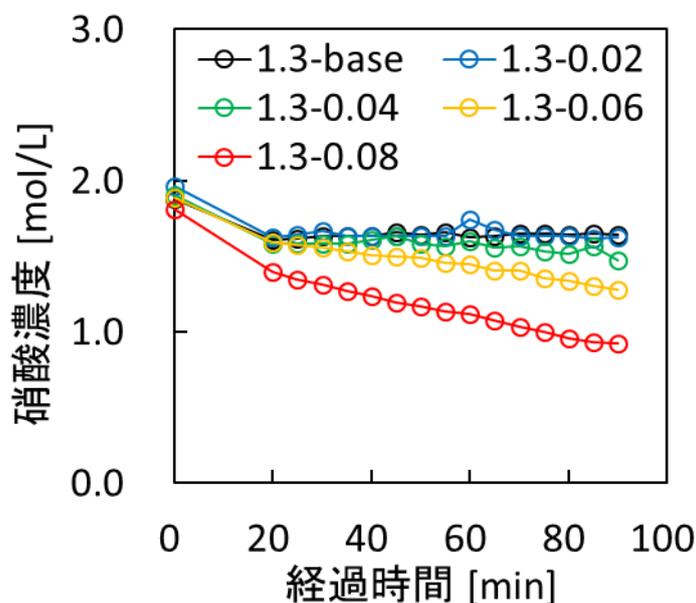


図 6.9 加熱試料中の硝酸濃度 (蒸気流速 1.3 cm/s)

試験終了時の回収液中の亜硝酸量と硝酸量、及び、亜硝酸と硝酸の合計に対する亜硝酸の割合を表 6.6 に示す。ここで、回収液で回収した亜硝酸と硝酸を、加熱試料から移行した NO_x 成分と考えた。加熱試料への亜硝酸添加なし (1.3-base) の場合では、移行した NO_x 成分の 99%以上が硝酸として検出されたが、亜硝酸濃度の高い条件になるにつれ、亜硝酸の割合が大きく上昇した。加熱試料中の硝酸濃度は亜硝酸濃度に比べて高いため、亜硝酸ナトリウムを添加することによる亜硝酸の割合の上昇は、移行する NO_x ガス量が大幅に増加した結果であると考えられる。また、回収液中の硝酸量は亜硝酸濃度の高い条件ほどやや大きくなる傾向が見られるが、およそ一定であった。

表 6.6 測定側回収液へ移行した亜硝酸量と硝酸量の総量 (蒸気流速 1.3 cm/s)

試験番号	亜硝酸量 [mmol]	硝酸量 [mmol]	亜硝酸の割合 [%]
1.3-base	0.054	19.2	0.3
1.3-0.02	2.2	19.2	10
1.3-0.04	13	18.7	40
1.3-0.06	61	20.3	75
1.3-0.08	121	22.2	84

4) 移行元素量

加熱試料から移行した各元素のうち、測定側回収液中の元素濃度から評価した各元素の回収液への移行割合を(6.4)式のように計算し、図 6.10 に示す。回収液中の元素量は、試験終了時の回収液中の元素濃度と回収液液量を掛け合わせて計算した。

$$\text{(回収液への移行割合)} = \frac{\text{(回収液中の元素量)}}{\text{(加熱前加熱試料中の元素量)}} \quad (6.4)$$

いずれの試験においても、測定側回収液への Cs の移行割合は小さく、フィルタによってミストが十分に捕集できていたと考えられる。ここで、図 6.10 における回収液中への Cs の移行割合は 10^{-8} 以下のオーダーの値であり、これは使用した測定機器の性能での検出限界のための測定誤差によるものと考えられ、実際には Cs の測定側回収液中への移行はほぼゼロであったと考えている。また、一部 Cs の移行割合が比較的高い点があるが、 10^{-8} のオーダーであることに加え、同じ試験における他の点の値は高くなっていない（回収液中には移行した元素等が積算されていくため、実際に Cs が存在するとすれば時系列的にそれ以降の点でも検出されることになるため。）ことから、測定誤差であると考えられる。

1.3-base において沸騰開始直後から Ru の回収液への移行割合が大きく増加する傾向が見られ、1.3-0.02 の場合では、1.3-base に比べて緩やかではあるが、Ru が大きく増加する傾向が見られた。1.3-0.04 の場合では 90 min 経過時点で測定側回収液への Ru の移行割合が約 1.6×10^{-7} となっており、比較的少量であるが揮発性 Ru の移行が見られた。1.3-0.06 と 1.3-0.08 の場合では測定側回収液において Ru の移行は確認できず、揮発性 Ru の発生が抑制できたと考えられる。

以上のことから、亜硝酸ナトリウムを添加することにより揮発性 Ru の移行を抑制することができ、蒸気流速 1.3 cm/s で加熱試料が濃縮しない条件下では、加熱試料中の亜硝酸濃度が 0.06 mol/L 以上では沸騰初期段階における揮発性 Ru の移行がほぼないことが確認できた。

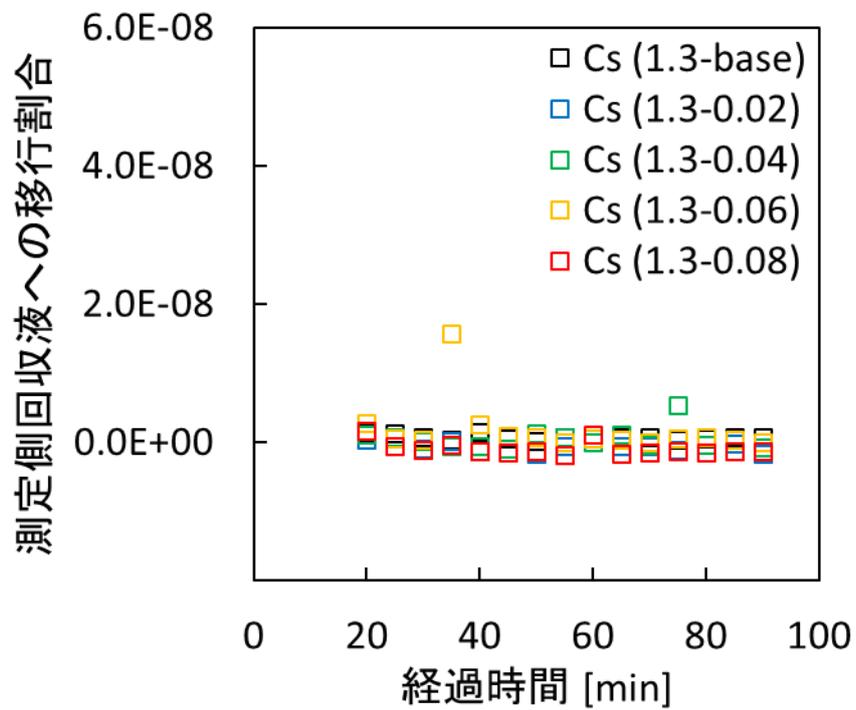
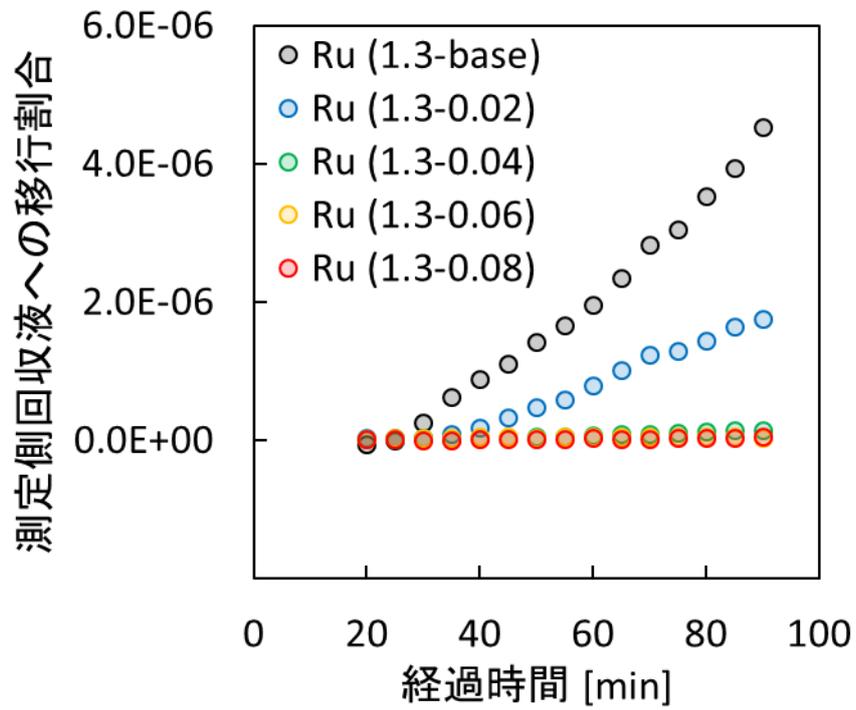


図 6.10 測定側回収液での捕集結果からの各元素の移行割合（蒸気流速 1.3 cm/s）

各元素の加熱試料から気相へ放出されるメカニズムとしては、沸騰や NO_x ガス発生に伴い生成する気泡の液表面での破裂による飛沫同伴や、放出される化合物自身が有する揮発性に基づくガス化等が考えられる。このうち Cs 等の難揮発性元素は、飛沫として気相中に放出され加熱によりエアロゾル化して配管中を移行する。このように生成したエアロゾルは、重力や気相と配管内壁温度間の温度差に基づく熱泳動、さらに、蒸気の凝縮に伴う拡散泳動等の効果によって配管内壁へ沈着しながら移行する。一方、Ru は、このような飛沫としての放出・移行挙動に加えて、溶液中の硝酸により酸化されて揮発性化合物 (RuO₄) のガスとしても放出され移行する。2 章で言及しているように、RuO₄ は同伴する硝酸含有水蒸気中の硝酸濃度が比較的高い場合には安定して移行するが、硝酸が含まれない場合、かつ、120℃の温度条件下では、短時間で配管内壁面上で反応し沈着することが報告されている⁹⁾。

このように、各元素の配管沈着や回収液への移行割合は、同伴する気相条件や温度条件によって影響を受ける。加熱試料から気相に移行した各元素の全移行割合に対する亜硝酸の影響を観察するために、フィルタ洗浄液と回収液を合わせて評価した各元素の全移行割合を(6.5)式のように計算した。配管中の元素量とフィルタ捕集元素量は、それぞれ配管洗浄液とフィルタ洗浄液の元素濃度測定の結果から得た。なお、フィルタから回収液までの配管中の元素量を測定したところ、フィルタ洗浄液中の元素量に比べて十分小さく、測定誤差範囲内と考えられたため、無視できるものと考えた。

$$\text{(測定側での移行割合)} = \frac{\text{(フィルタ洗浄液中の元素量)} + \text{(測定側回収液中の元素量)}}{\text{(加熱前加熱試料中の元素量)}} \quad (6.5)$$

なお、回収液よりも下流側に設置したガス吸収瓶で回収された各元素量は十分に少ないことから、加熱試料から気相へ移行した各元素は回収液までの経路ですべて回収されたものと仮定した。また、加熱容器からフィルタまでの配管への付着分は、容器内面に付着したものと同様に移行後すぐ沈着するものと考え、回収液まで移行しないものと考えられるため測定値には含めていない。

このように計算した測定側における Ru、Cs の移行割合を図 6.11 に示す。図 6.10 の結果からも説明した通り、1.3-base、1.3-0.02、1.3-0.04 では回収液への Ru の移行が見られ、1.3-0.06、1.3-0.08 では Ru や Cs の移行は見られなかった。フィルタに移行した Ru、Cs の移行割合は、加熱試料の亜硝酸濃度が高い条件ほどやや高くなる傾向が見られたものの、どの試験においても同程度であった。

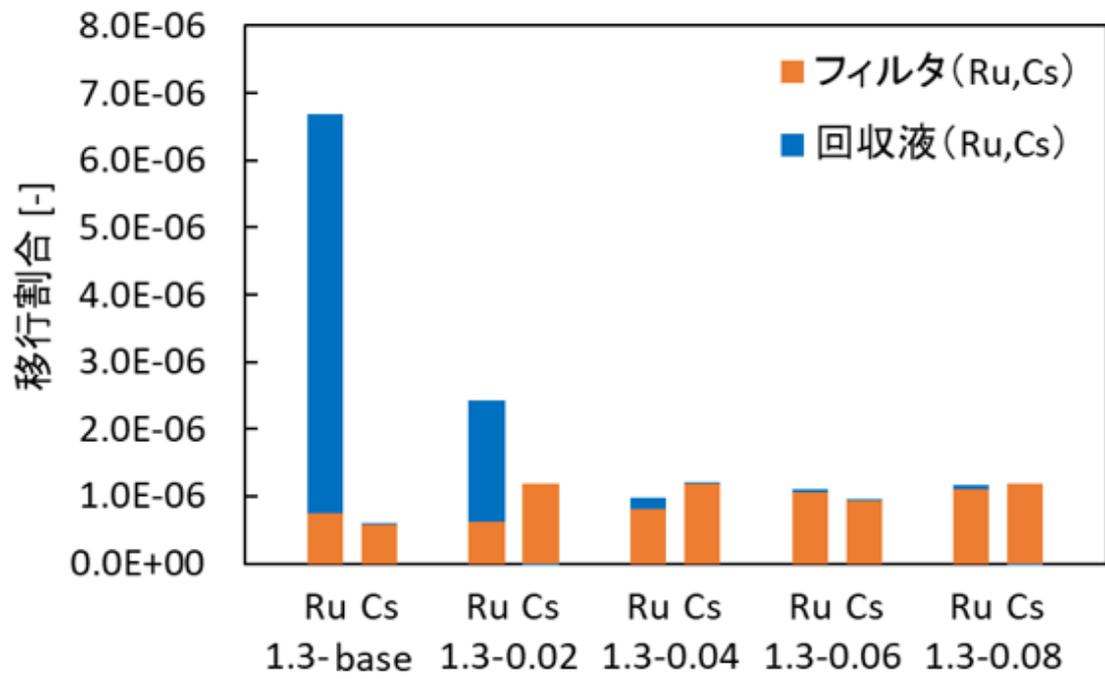


図 6.11 フィルタと測定側回収液へ移行した各元素の移行割合 (蒸気流速 1.3 cm/s)

(2) 実貯槽の条件より高いと想定される蒸気流速における試験

実廃液において想定される蒸気流速条件下では揮発性 Ru の気相への移行は廃液中の亜硝酸の存在によって抑制されることを確認した (6.2.5(1))。ここでは、さらに蒸気流速が大きい加熱条件を仮想して揮発性 Ru の移行挙動を観察することとした。そのため、目標とする蒸気流速が 1.7 cm/s である試験を加熱試料中の亜硝酸濃度をパラメータとして 3 試験実施した。実施した各試験における試験番号と試験条件の一覧を表 6.7 に示す。

また、各試験における液相の温度履歴を図 6.12 に示す。いずれの試験においても沸騰状態における液温は約 103°C で安定していた。

表 6.7 実施した各試験の番号と条件一覧

試験名	目標亜硝酸濃度	目標蒸気流速	溶液添加条件	添加した水溶液中の亜硝酸ナトリウム濃度
1.7-base	—	1.7 cm/s	試験開始時からシリジポンプを用いて亜硝酸ナトリウム水溶液（または超純水）を連続的に添加（2.4 mL/min）。	(超純水)
1.7-0.04	0.04 mol/L			0~20min: 0.85 mol/L 20min~: 0.14 mol/L
1.7-0.08	0.08 mol/L			0~20min: 2.05 mol/L 20min~: 0.69 mol/L

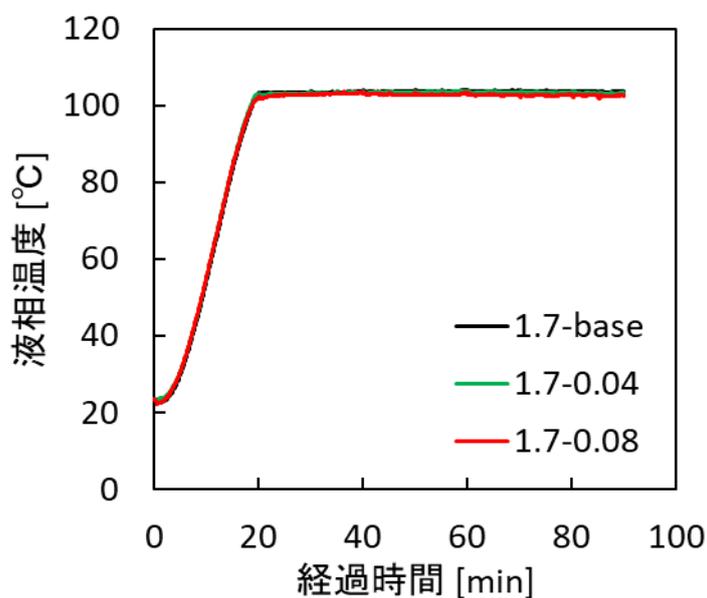


図 6.12 加熱試料の液温 (蒸気流速 1.7 cm/s)

1) 蒸気流速

蒸気流速 1.3 cm/s の試験と同様に、Cs 濃度から加熱試料と回収液の液量を計算した結果をそれぞれ図 6.13、6.14、6.15 に示す。蒸気流速 1.7 cm/s の条件では、20 min 以降徐々に加熱試料は濃縮されていった。

こちらの 3 試験においても回収液量がほぼ直線的に増加していることから、試験中の蒸気流速がおおよそ安定していることが確認できた。

また、表 6.8 に示すように、発生した NO_x ガスの割合についても蒸気流速 1.3 cm/s の試験と同様で、沸騰に伴う蒸気量よりも小さいため、NO_x ガスによる加熱試料から回収液へのガスの移行速度への影響は小さいと考えられる。

表 6.8 各試験における蒸気流速と移行 NO_x 量

試験番号	蒸気流速 [cm/s]	移行 NO _x 量 [mmol]	NO _x ガスの 体積割合 [%]
1.7-base	1.67	38.6	0.54
1.7-0.04	1.65	64.4	0.94
1.7-0.08	1.77	187	2.5

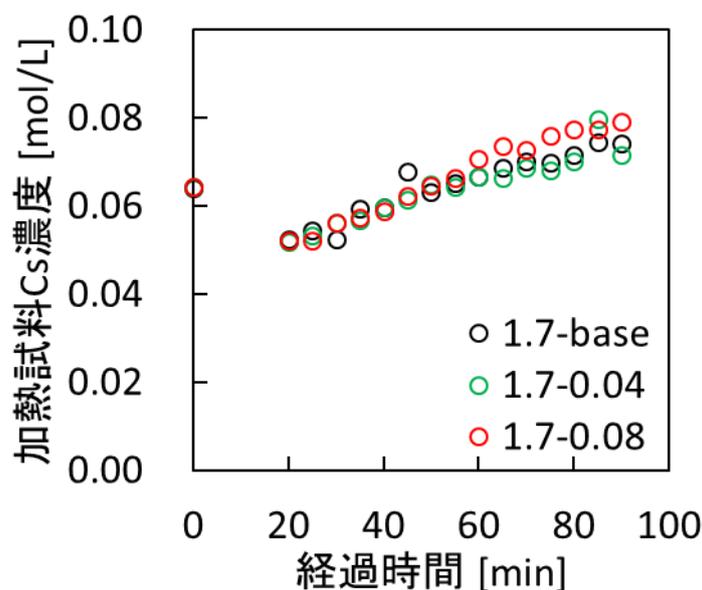


図 6.13 加熱試料中の Cs 濃度 (蒸気流速 1.7 cm/s)

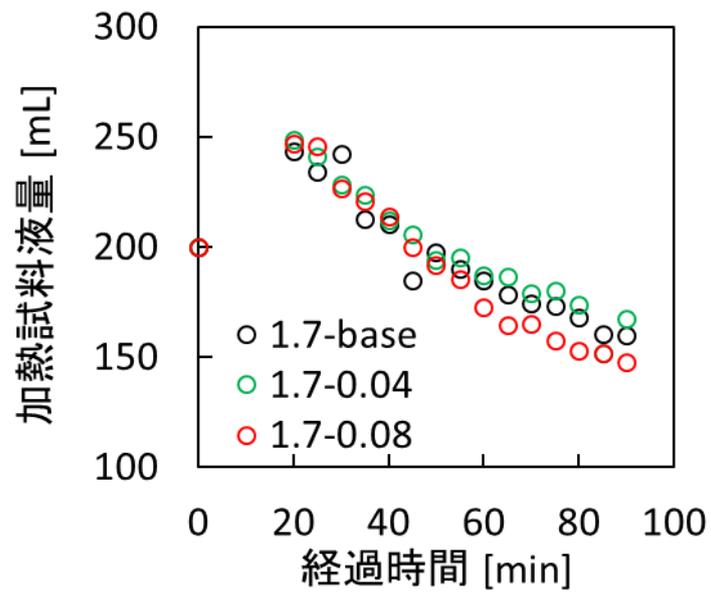


図 6.14 加熱試料の液量 (蒸気流速 1.7 cm/s)

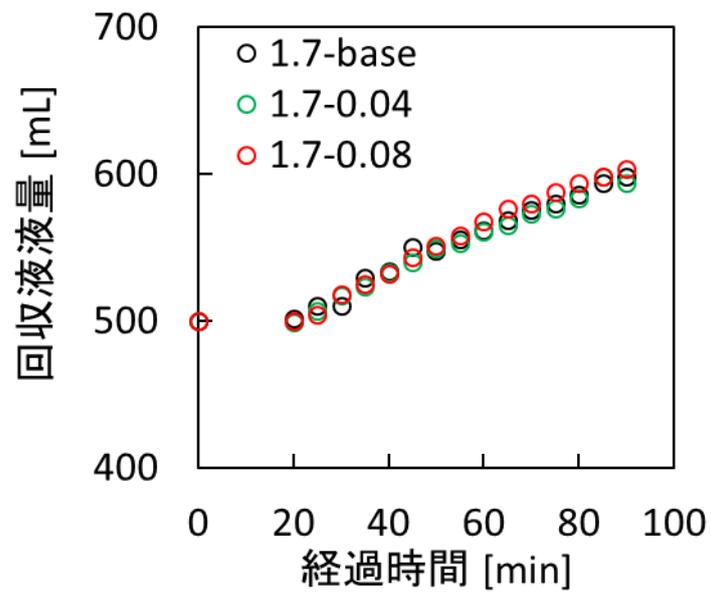


図 6.15 測定側回収液の液量 (蒸気流速 1.7 cm/s)

2) 亜硝酸濃度

測定した加熱試料と回収液中の亜硝酸濃度をそれぞれ図 6.16、図 6.17 に示す。1.7-0.08 試験では、添加した亜硝酸が急激に分解されるため、20～50 min において目標亜硝酸濃度よりも低い約 0.06 mol/L となったと考えられる。

回収液中の亜硝酸濃度は蒸気流速 1.3 cm/s の試験結果 (図 6.8) と同様の傾向が見られた。

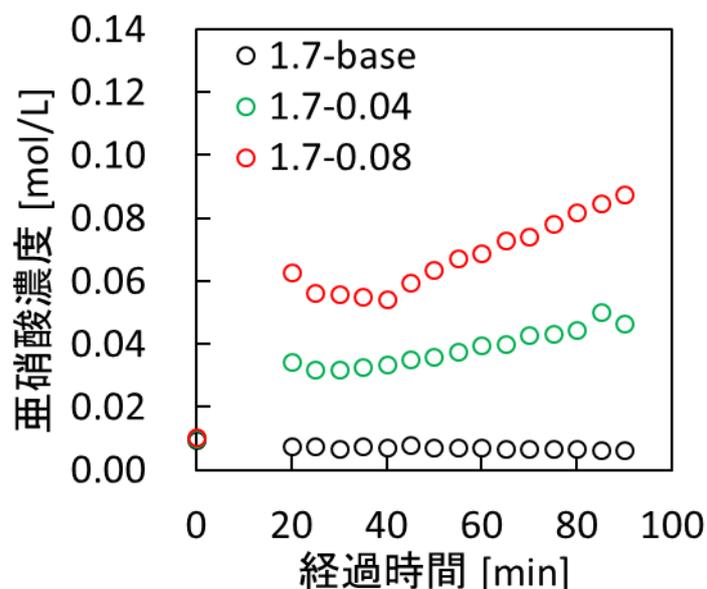


図 6.16 加熱試料中の亜硝酸濃度 (蒸気流速 1.7 cm/s)

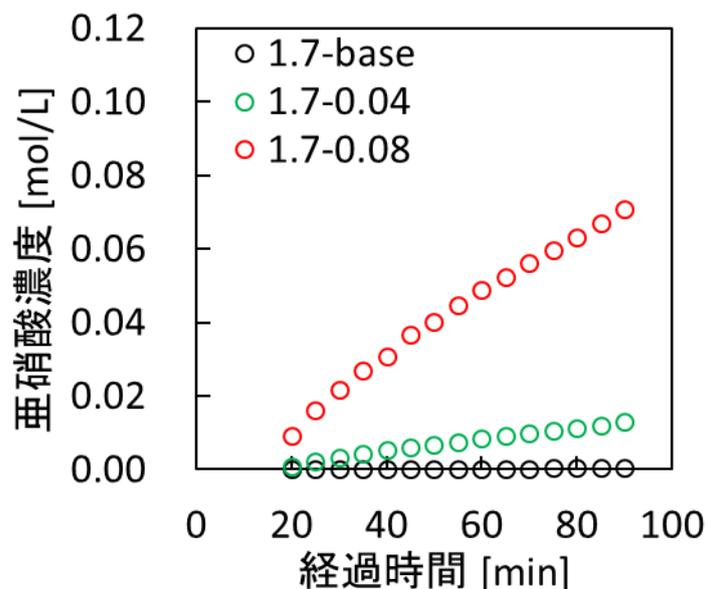


図 6.17 測定側回収液中の亜硝酸濃度 (蒸気流速 1.7 cm/s)

3) 硝酸濃度

加熱試料中の硝酸濃度を図 6.18 に示す。蒸気流速が 1.3 cm/s の条件と同様に、亜硝酸濃度が高い条件程、硝酸濃度が下がっていく傾向が見られ、1.7-base に比べて 1.7-0.04 ではあまり差は見られず、1.7-0.08 では比較的顕著な差が見られた。ただし、蒸気流速 1.7 cm/s の条件では上で述べたように、20 min から徐々に加熱試料の濃縮が起こっているため、1.7-base と 1.7-0.04 の試験では硝酸濃度の増加が見られた。

試験終了時の回収液中の亜硝酸量と硝酸量、及び、亜硝酸と硝酸の合計に対する亜硝酸の割合を表 6.9 に示す。表 6.9 において、亜硝酸の割合については蒸気流速が 1.3 cm/s の条件と同様の傾向が見られたが、硝酸量は 1.7-base の試験のみが低かった。

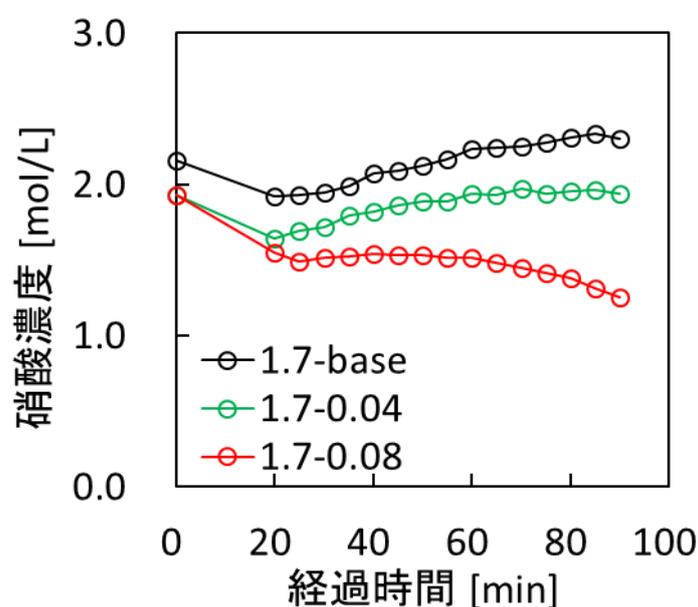


図 6.18 加熱試料中の硝酸濃度（蒸気流速 1.7 cm/s）

表 6.9 測定側回収液へ移行した亜硝酸量と硝酸量の総量（蒸気流速 1.7 cm/s）

試験番号	亜硝酸量 [mmol]	硝酸量 [mmol]	亜硝酸の割合 [%]
1.7-base	0.39	38.2	1.0
1.7-0.04	18	46.7	28
1.7-0.08	139	47.9	74

4) 移行元素量

測定側回収液での各元素の移行割合とフィルタと測定側回収液へ移行した各元素の移行割合を 6.2.5 (1)と同様に計算し、それぞれ図 6.19 と図 6.20 に示す。

蒸気流速が高いため、蒸気流速 1.3 cm/s の場合に比べて各元素の移行割合が 1 桁大きい結果となった。

測定側回収液への Cs の移行割合から、蒸気流速 1.7 cm/s の試験においても飛沫同伴による元素の移行をフィルタによって抑制できたと考えられる。

1.7-base に比べて、1.7-0.04 と 1.7-0.08 では測定側回収液への Ru の移行割合が小さくなっていることから、亜硝酸ナトリウム水溶液を添加することにより揮発性 Ru の移行量を減少せられたと考えられる。しかし、1.7-0.04 と 1.7-0.08 では揮発性 Ru の移行割合の経時変化の傾向はほぼ同じになり、亜硝酸濃度の違いによる差が見られなかった。この原因の一つとしては、加熱密度を大きくしたことで沸騰が激しくなり、加熱試料から Ru を移行させる効果が亜硝酸イオンによる揮発性 Ru の抑制効果を上回ったことによる可能性が考えられる。

また、フィルタへ移行した Ru、Cs 量をみると、1.7-0.04 と 1.7-0.08 がほぼ同じであるのに対し、1.7-base では低くなった。これは表 6.9 における移行した硝酸量の傾向と似ており、加熱密度を大きくしたことにより(6.3)式に示す反応が早くなり、亜硝酸を添加しない条件に比べて NO_xによる気泡の効果が大きく影響した可能性が考えられる。

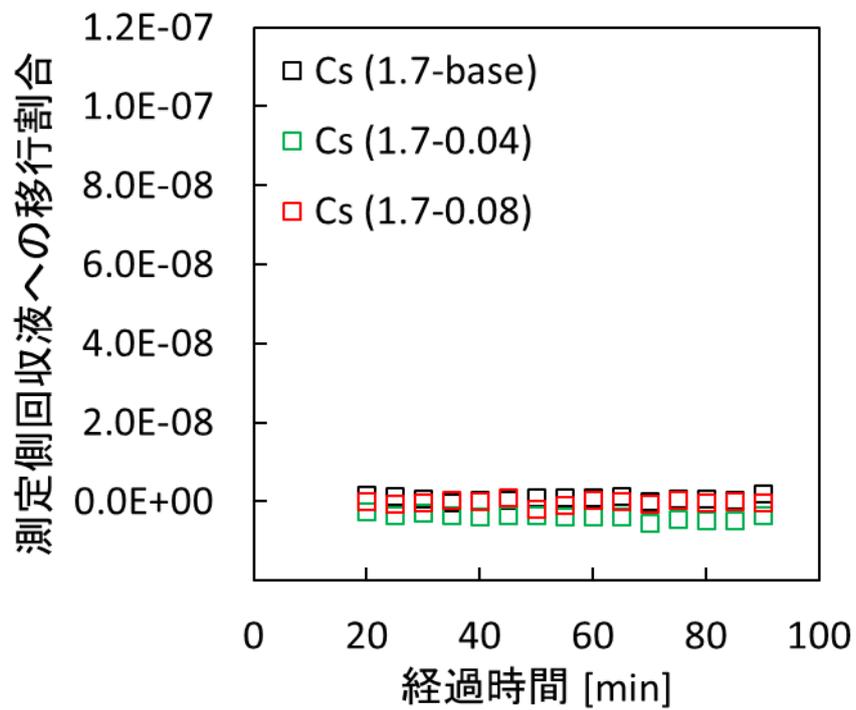
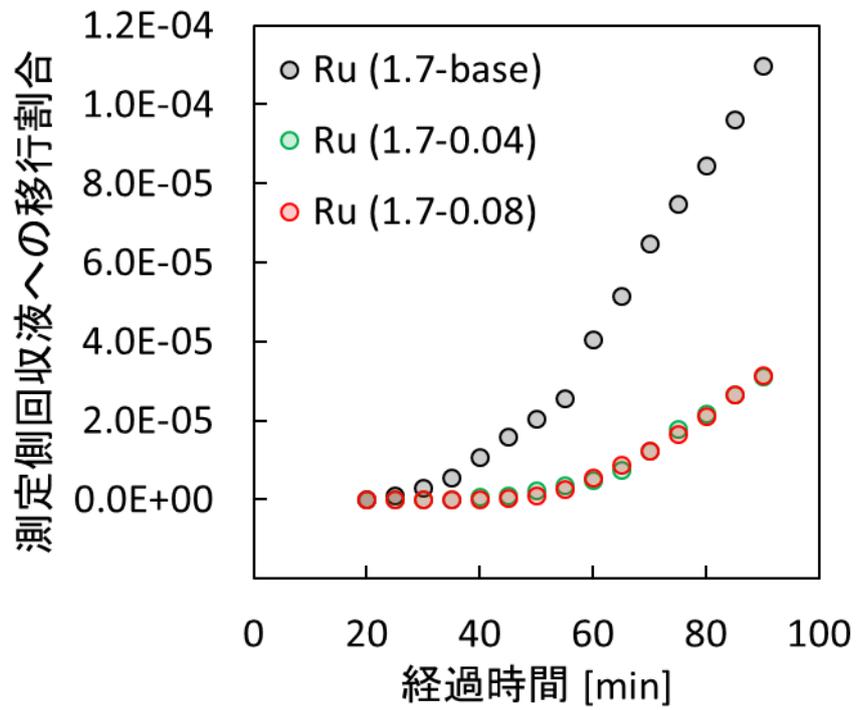


図 6.19 測定側回収液での捕集結果からの各元素の移行割合（蒸気流速 1.7 cm/s）

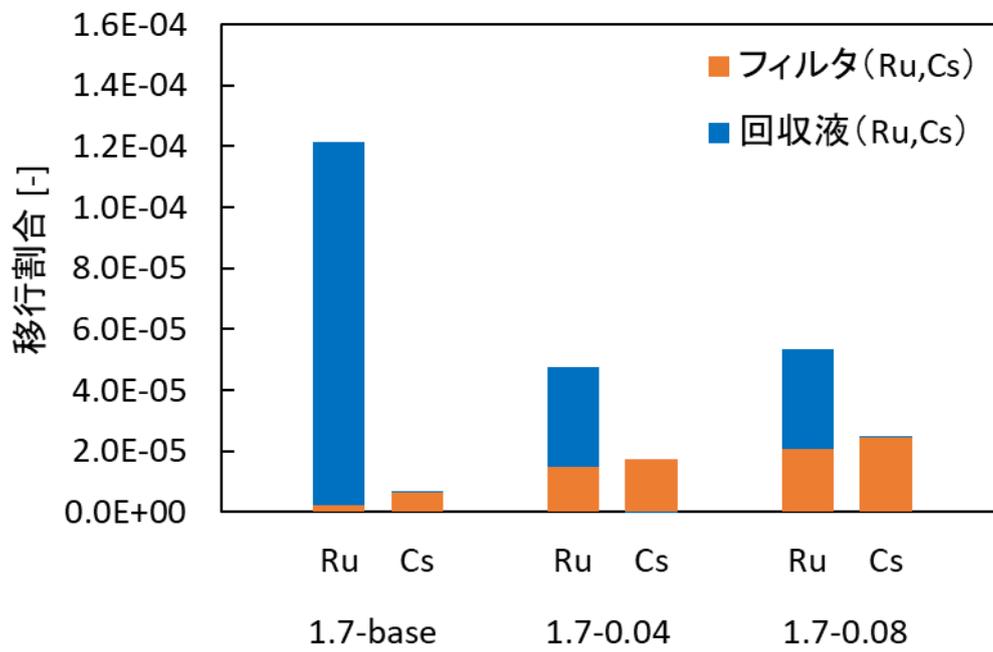


図 6.20 フィルタと測定側回収液へ移行した各元素の移行割合 (蒸気流速 1.7 cm/s)

6.3 本章の総括

本章では、模擬廃液に亜硝酸を添加することによる、Ru と Cs、および、NO_x の移行への影響を確認するための試験を実施した。

模擬廃液に亜硝酸を添加することにより、加熱中に気相へ移行するガス状 Ru の発生を遅延、減少する結果が得られた。特に、実貯槽の条件として想定した蒸気流速 1.3 cm/s で廃液の濃縮がない条件においては、亜硝酸濃度が 0.04 mol/L 程度で揮発性 Ru の発生が顕著に少なくなり、0.06 mol/L 以上では揮発性 Ru の発生を抑制することが確認できた。ただし、蒸気流速を大きくした条件においては、比較的高い亜硝酸濃度の下でも揮発性 Ru の移行を完全に抑制することができないことを示唆する結果が得られた。加えて、模擬廃液に亜硝酸ナトリウムを添加することにより、硝酸濃度を減少させる効果があるという結果も得られた。これは添加により高濃度となった亜硝酸が硝酸と反応することで分解（NO_x となり気相へ移行する）するためと考えられる。また、この反応により局所的なミストが発生し、飛沫同伴量が増加することを示唆する結果が得られた。

これは、事故対策における放射性 Ru の環境への放出を評価するうえで有効な知見であると考えられる。

6.4 参考文献

- 1) Philippe, M., Mercier, J. P. & Gue, J. P. Behavior of ruthenium in the case of shutdown of the cooling system of HLLW storage tanks. in Proc. 21st DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference 831–843 (1991).
- 2) 日本原燃, 六ヶ所再処理施設における新規制基準に対する適合性 蒸発乾固の放出量評価にかかる補足説明 (2016).
- 3) HIROSHI KINUHATA *et al.* “THE BEHAVIOR OF RADIOLYTICALLY PRODUCED HYDROGEN IN A HIGH-LEVEL LIQUID WASTE TANK OF A REPROCESSING PLANT: HYDROGEN CONCENTRATION IN THE VENTILATED TANK AIR,” NUCLEAR TECHNOLOGY, **189** [2], pp.122-132 (2015).
- 4) 宮田敬士ら, 六ヶ所再処理工場の確率論的安全評価, (II) 高レベル濃縮廃液沸とう事故の発生頻度評価 (内的事象), 日本原子力学会和文論文誌, **7** [2], pp.85-99 (2008).
- 5) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ, 再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書 (2014).
- 6) T. Kodama *et al.* , “Study on the Behavior of Radiolytically Produced Hydrogen in a High-level Waste Tank of a Reprocessing Plant: Hydrogen Consumption Reaction Catalyzed by Pd Ions in the Simulated Solution,” Nuclear Technology, **172** [1], pp.77-87 (2010).
- 7) 日本原子力研究開発機構湿式分離プロセス科学研究グループ, 再処理プロセス・科学ハンドブック 第2版 (2008).
- 8) 日本原子力研究開発機構, 「平成 29 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」 (2018).
- 9) Yoshida, N., Ohno, T., Amano, Y. & Abe, H. Migration behavior of gaseous ruthenium tetroxide under boiling and drying accident condition in reprocessing plant. J. Nucl. Sci. Technol. 1–6 (2018). doi:10.1080/00223131.2018.1428121

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

7.1. 概要

何らかの原因により高レベル濃縮廃液の冷却機能喪失が長時間にわたって継続する場合、高レベル濃縮廃液に含まれる放射性物質の崩壊熱を熱源として高レベル濃縮廃液が加熱され、沸騰に至ることになる。沸騰初期段階は廃液の沸騰に伴う飛沫同伴により廃液に含まれる放射性物質が貯槽外へ放出される^{1,2)}。沸騰の継続により廃液が濃縮し硝酸濃度が高まると、廃液中の硝酸ニトロシルルテニウムが硝酸に酸化されて揮発性の高いRuO₄を生成し³⁾、大量の気体のRuO₄が貯槽外へ移行する。環境への影響評価上、気体として大量に放出される可能性があるRuの放出を抑制することが重要であることから、事故時の影響緩和の方法として気体状Ruが大量に放出される前に高レベル濃縮廃液貯槽へ注水し冷却することが考えられている⁴⁾。仮に注水の時期が遅れた場合、高レベル濃縮廃液の乾固物に注水することになり、貯槽に注いだ水が高温の乾固物と接触することで急激に蒸発し、この水蒸気をドライビングフォースとして放射性物質が貯槽外へ移行することが考えられる。既往の研究においては、沸騰初期段階（110℃）、沸騰晩期段階（130℃）及び乾固段階（150℃）で注水を行い、注水中に放出されたRu及び非揮発性元素の移行割合を測定している⁵⁾。より高温まで昇温した乾固物への注水を想定すると、以下に挙げる現象が起きていると予想される。まず、RuO₄の放出は沸騰晩期段階から乾固段階にかけて起こり、約250℃に放出のピークが存在する⁶⁾。このRuO₄の発生源である硝酸ニトロシルルテニウムは270℃でRuO₂に熱分解するため、270℃以上においてRuO₄は放出されないと考えられる。また、乾固物の主要成分であるランタノイド硝酸塩は約400℃で酸化物に熱分解することが報告されており¹⁾、乾固段階での廃液乾固物の組成は乾固物温度の上昇に伴い硝酸塩から酸化物に変わると予想される。よって、RuO₄の放出の有無及び乾固物の物性の変化に着目し、乾固段階での注水時におけるRu等の元素の移行挙動を調査することにした。また、注水中の沸騰が冷却により終わるまでの時間が長くなるほど気相への移行量は多くなると考えられることから、注水速度もパラメータとしてRu等の元素の移行割合を調べることにした。さらに、注水が途中で停止した場合、廃液が再沸騰し再度乾固することが考えられることから、注水量が少ない場合の挙動も調査することにした。（7.2節）

高レベル濃縮廃液乾固物への注水時における放射性物質の気相への移行を考える場合、飛沫同伴による非揮発性元素の移行が起きると考えられる。水と接触する際の乾固物の温度が非揮発性元素の移行挙動に影響を与える可能性があるため、注水直前の乾固物の温度が重要であると考えられる。実廃液貯槽の規模は直径及び高さともに数メートルであることから、乾固物内部に温度分布が生じるものと考えられる。そこで、既往の研究⁵⁾で模擬廃液乾固物の物性値（熱伝導率、密度、比熱）がある程度得られていることから、これらの物性値を使用して実施規模の乾固物をモデル化して乾固物内部温度分布を計算することにした。（7.3節）

7.2. 注水試験

7.2.1 試料及び試験装置

試料は 6 章で述べた高レベル濃縮廃液の模擬廃液を使用した。試験装置は注水装置及び Ru 等元素放出挙動試験装置を使用した。注水試験時の試験装置概要図を図 7.1 及び図 7.2 に示す。それぞれ後述の試験 No.1~No.8 での試験装置及び試験 No.9 及び No.10 での試験装置である。また、試験装置の写真を図 7.3 に示す。Ru 等元素放出挙動試験装置は、内径 17.0 cm の SUS304 製試料容器に模擬廃液試料を入れ、Ru 等元素放出挙動試験装置内加熱ヒーター上に試料容器を置き、模擬廃液試料を底面の加熱ヒーターで加熱する装置である。圧力計及びマスフローコントローラにより装置内圧力が所定の圧力となるように掃気用窒素ガス流量を制御可能にしている。試料加熱開始から注水直前までの間、注水中、注水後に放出された各元素の量をそれぞれ把握するため、凝縮器及びガス吸収瓶を含む回収用の配管を 3~4 系統用意した。また、装置内部の圧力急上昇時の蒸気を逃すための配管 1 系統を用意した。注水系はタンク、ポンプ、流量計で構成されている。圧力逃がし用の配管にはガス吸収液を設置した。模擬廃液（乾固物）試料温度測定用の K 熱電対を 5 本設置した。加熱開始前における模擬廃液試料中の試料温度測定点の配置図を図 7.4 に示す。初期試料量 400 mL の場合、初期液面高さは 18 mm となる。測定点①、②及び③は試料容器内の中心で鉛直方向に 3 点、測定点①、④及び⑤は試料容器内中心から径方向に 3 点とし、それぞれ鉛直方向及び径方向の温度分布を得ることとした。

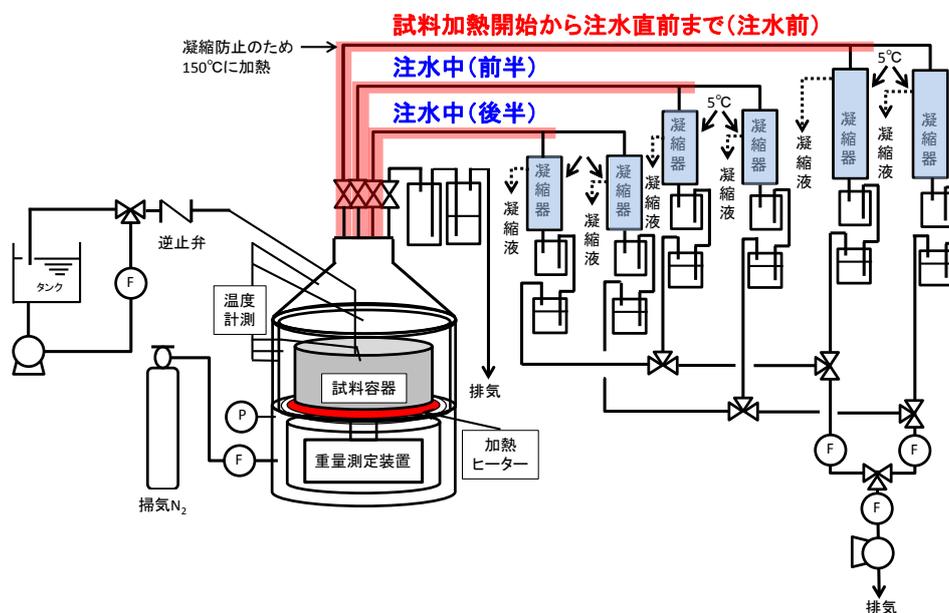


図 7.1 注水試験時の試験装置概要図 (試験 No.1~No.8)

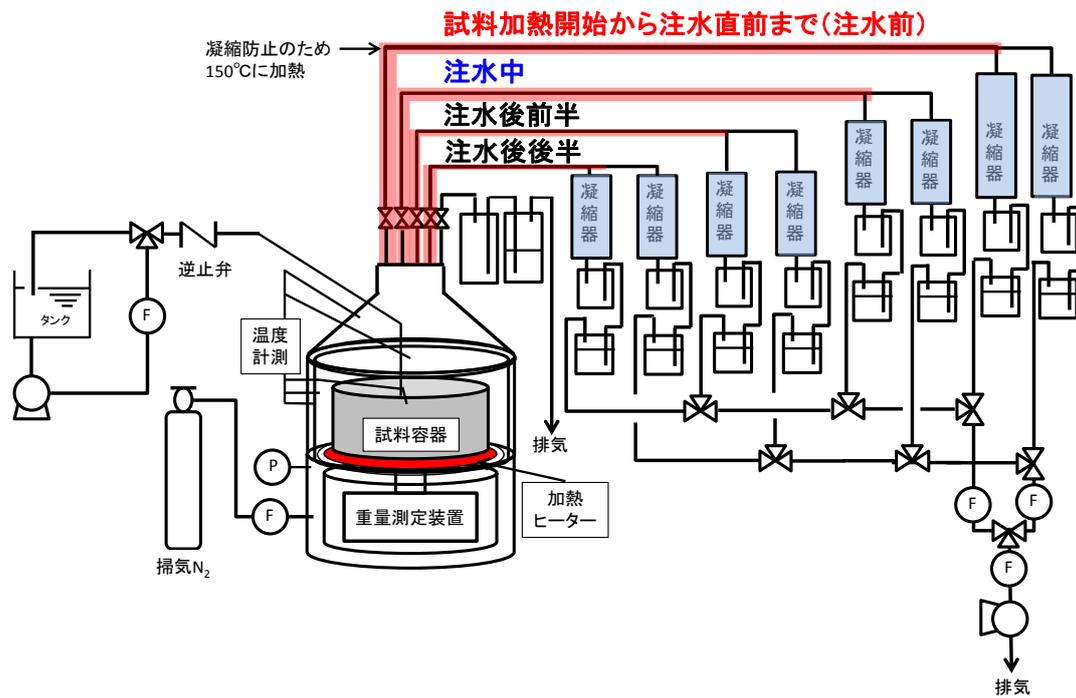


図 7.2 注水試験時の試験装置概要図 (試験 No.9、No.10)

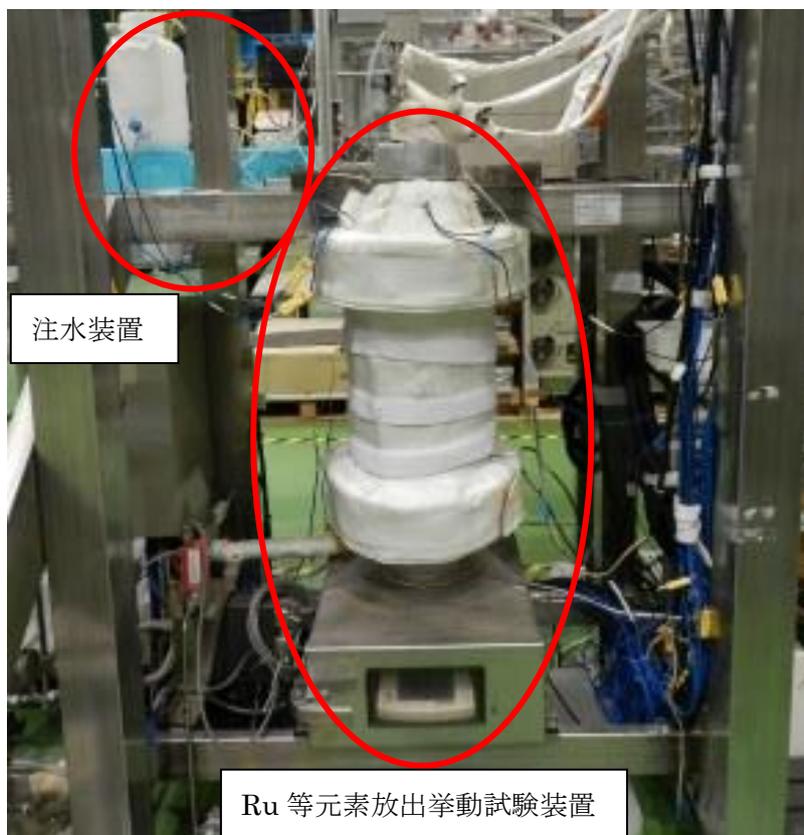


図 7.3 注水試験時の試験装置の写真

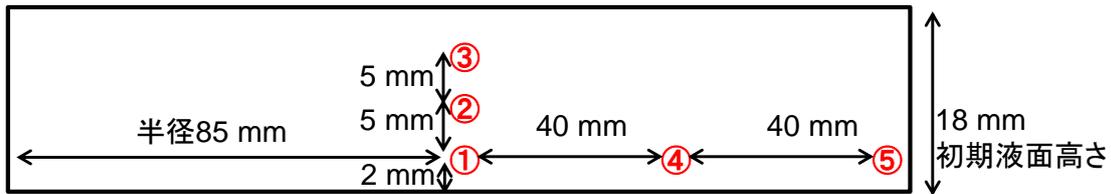


図 7.4 試料温度測定点の配置図

7.2.2 試験条件

試験条件一覧を表 7.1 に示す。沸騰晩期段階及び乾固段階の各段階で注水を行い、Ru 等元素の移行割合を得ることとした。注水のタイミングの影響を調べるため、注水開始時試料温度をパラメータとして試験を行った。注水開始時試料温度は、沸騰晩期段階での注水試験として 130℃、乾固段階での注水試験として 250℃及び 400℃に設定した。沸騰晩期段階の 130℃については平成 29 年度事業⁵⁾で設定した温度である。乾固段階の 250℃及び 400℃は硝酸ニトロシルルテニウム及び模擬廃液乾固物の主要な成分であるランタノイド元素の硝酸塩の物性に基づき設定した。温度が高くなるほど硝酸ニトロシルルテニウムが二酸化ルテニウム (RuO₂) へと熱分解する反応が進み、270℃では完全に分解することが知られている¹⁾。また、気体状 Ru の放出は約 250℃にピークが見られることが知られている。一方、ランタノイド元素の硝酸塩については、模擬廃液乾固物を加熱した場合に 400℃で大半が水に不溶の酸化物に分解することが知られている¹⁾。そこで、硝酸ニトロシルルテニウムが残存しており気体状 Ru の放出が予想される 250℃と、Ru 及びランタノイド元素の硝酸塩が熱分解し水溶性が低い酸化物となっていると予想される 400℃を乾固段階の温度として設定した。

また、注水速度が遅いほど冷却が遅くなり、沸騰が継続する時間が長くなることにより各元素の移行割合が増加する可能性があるため、注水速度もパラメータとして試験を行った。平成 29 年度事業⁵⁾においては注水速度 100 mL/min～1.0 L/min の範囲で試験を行っており、全試験で 30 秒以内に未沸騰状態まで冷却される結果となったことから、沸騰継続時間を長くするためにより遅い注水速度に設定することにした。100 mL/min から約 0.25 倍ずつ注水速度を変え、25 mL/min、6.0 mL/min とした。

注水が比較的少量で停止した場合も考慮し、注水量の影響を調査することにした。注水速度 6 mL/min の条件とし、注水量を 100 mL、50 mL とした。

表 7.1 注水試験条件一覧

試験 No.	注水開始時試料温度 [°C]	注水速度 [mL/min]	注水時間 [min]	注水量 [mL]	備考
1	130	25	40	1000	沸騰晩期段階
2		6.0	167		
3	250	100	10		乾固段階
4		25	40		
5		6.0	167		
6	400	100	10		乾固段階 Ru 硝酸塩分解 ランタニド硝酸塩分解
7		25	40		
8		6.0	167		
9	250	6.0	16.7	100	注水量の影響
10			8.3	50	

7.2.3 試験方法

高レベル濃縮廃液の発熱密度 5 W/L の場合において貯槽内を蒸気が上昇する速度は 1.3 cm/s と計算されているため¹⁾、試験の沸騰初期においてその流速を模擬するように模擬廃液試料 400 mL を加熱し沸騰させた。掃気 N₂ 流量は約 10 L/min とし、装置内圧力が 1 気圧となるように掃気 N₂ 流量を制御した。試料から発生した Ru 等元素が同伴するガスは凝縮器に送り、途中で蒸気凝縮が起きないように配管を 150°C に加熱した。凝縮器は 5°C で冷却し、凝縮器で回収されなかった気体状 Ru を 1 mol/L NaOH のガス吸収液で回収した。

模擬廃液試料の加熱を続けると試料の濃縮が進み、沸騰晩期段階を経て乾固段階に至る。乾固段階の場合、模擬廃液乾固物試料の昇温速度は平成 29 年度事業⁵⁾から得られた模擬廃液乾固物の物性値から計算し、その昇温速度から推算した温度履歴を近似するように加熱出力を調整した。目標値は 150°C で 1.5°C/min、270°C で 2.2°C/min、400°C で 3.7°C/min とした。なお、推算した温度履歴は 150°C ~ 400°C の範囲であり、加熱出力の調整もこの温度範囲とした。測定点①の温度が目標の注水開始時試料温度に到達すると同時に注水中前半用の配管系統に切り替え、予め設定した注水速度で注水を開始した。回収用の凝縮器及びガス吸収液は注水前のものと同様の構成とした。試験 No.1~No.8 は注水量 100 mL と同時に注水中後半用の配管系統へ切り替えた後、注水量 1000 mL で配管系統を圧力逃がし用排気系統に切り替え、注水を停止した。試験 No.9 は注水量 100 mL、No.10 は注水量 50 mL と同時に注水を停止し、注水後前半の配管系統へ切り替えた。その後、試験 No.9 は注水量 100 mL 相当 (16.7 min)、試験 No.10 は注水量 50 mL 相当 (8.3 min) の時間が経過してから注水後後半の配管系統へ切り替えた。試験 No.9、No.10 は注水量が少ないため、蒸気

の発生がほぼ起きなくなった時点すなわち凝縮液の増加が見られなくなった時点で配管系統を圧力逃がし用排気系統に切り替え、試験を終了した。

試験終了後、配管及び凝縮器を 1 mol/L HNO₃ で洗浄し、配管等に付着した各元素が溶解した硝酸洗浄液試料を得た。気体状 Ru については、一般的に水蒸気雰囲気条件下において RuO₂ への分解反応が進むことが知られている。本試験での注水時においては気体状 Ru が大量の水蒸気とともに放出され、気体状 Ru が RuO₂ に分解し、RuO₂ のエアロゾルとして移行する可能性が考えられる。そこで、RuO₂ として移行した量を把握するため、1 mol/L HNO₃ で洗浄後の配管及び凝縮器を 5 g ペルオキソ二硫酸カリウム-0.2 mol/L KOH 溶液(以下、溶解液という。)に 2 日浸潤することで RuO₂ を溶解することにした。各試料中の各元素の量を ICP-MS (PerkinElmer 製 ELAN DRC-e) により定量し、放出量に関するデータを得た。回収した凝縮液は体積を測定し、酸塩基滴定により酸濃度を取得した。

7.2.4 試験結果及び考察

注水前に各元素が模擬廃液(乾固物)試料中から気相へ移行しているため、注水中における元素 k の移行割合は以下の式から算出した。

$$RR_k^c = \frac{m_k^c}{m_k^s - m_k^p} \quad (7.1)$$

$RR_k^c[-]$: 注水中における元素 k の移行割合

$m_k^s[g]$: 模擬廃液試料中の元素 k の量

$m_k^p[g]$: 注水前の系統で回収された元素 k の量

$m_k^c[g]$: 注水中の系統で回収された元素 k の量

(1) 注水中移行割合

Ru、Nd、Cs 及び Ba の注水中移行割合をそれぞれ図 7.5、図 7.6、図 7.7 及び図 7.8 に示す。Ru、Nd 及び Cs については試験 No.1~8 及び平成 29 年度事業⁵⁾の結果を示す。Ba については試験 No.1~8 の結果を示す。

Ru の移行割合は 130℃から 150℃にかけて極大値を示す傾向がみられた。移行割合は 130℃で注水した場合において約 10⁻² まで上昇し、注水開始時試料温度が上昇するにつれて移行割合は低下した。原因として、気体状 Ru の発生源である乾固物中の硝酸ニトロシルルテニウムの熱分解反応が進んだことが考えられる。また、熱分解反応により生成される RuO₂ は水に不溶であることから、水に溶解し溶液の沸騰に伴う飛沫同伴による移行量は水溶性を持つ場合よりも小さくなると考えられる。注水速度の低下に伴い移行割合が大きく変化したのは、130℃で注水速度が低下した場合であった。原因として、気体状 Ru の放出が起きている模擬廃液試料に注水し十分に試料を冷却するのに時間がかかり、その間に気

体状 Ru の放出が続いたためではないかと考えられる。

Nd の注水中移行割合は沸騰初期 (110°C) から沸騰晩期 (130°C) にかけて 10^{-6} から 10^{-4} 程度まで増加する傾向が見られた。400°C では Ru と同程度の約 10^{-5} まで移行割合が減少する傾向が見られた。模擬廃液中の Nd の硝酸塩は 400°C 前後で分解し、水への溶解性は非常に小さくなることが報告されており¹⁾、Ru と同様に熱分解により水に不溶な化学形となることで飛沫同伴による移行が起こり難くなるものと考えられる。

Cs の注水中移行割合は注水開始時試料温度の上昇に伴い増加する傾向が見られ、模擬廃液乾固物試料を 400°C まで加熱した場合において最大で約 10^{-2} まで増加した。Ba の注水中移行割合も Cs と同様の傾向を示した。非揮発性元素 (Nd、Cs、Ba) の結果を比較すると、250°C までは同様の傾向を示したが、400°C において Nd の移行割合が減少する結果となった。既往の熱分析⁷⁾の結果を参考にすると、400°C において Cs、Ba の化学形はそれぞれ CsNO_3 、 $\text{Ba(NO}_3)_2$ であると考えられるため、Cs 及び Ba は水溶性を持つ化学形を保持していると考えられる。一方で、上述のとおり Nd は水に不溶な酸化物となっている可能性がある。Cs 及び Ba は気体状になったとは考え難く、気相へ放出される機構は飛沫同伴と考えられることから、水に対して不溶性の化学形で存在する元素は水溶性の化学形で存在する元素よりも気相へ移行し難くなると考えられる。図 7.6 に示すように 400°C において Nd の 10^{-5} 程度の移行が起きた理由は、硝酸塩が残っていたためと考えられる。後述の図 7.16～18 に示すように注水開始時温度 400°C のとき測定点③は 320～340°C であり、乾固物の高さを 20 mm とみなすと測定点③は底面と上面の間であって、乾固物上面は測定点③よりも底面の加熱ヒーターから遠いことから 340°C より温度が低く乾固物上面付近では硝酸塩がある程度残っていた可能性がある。

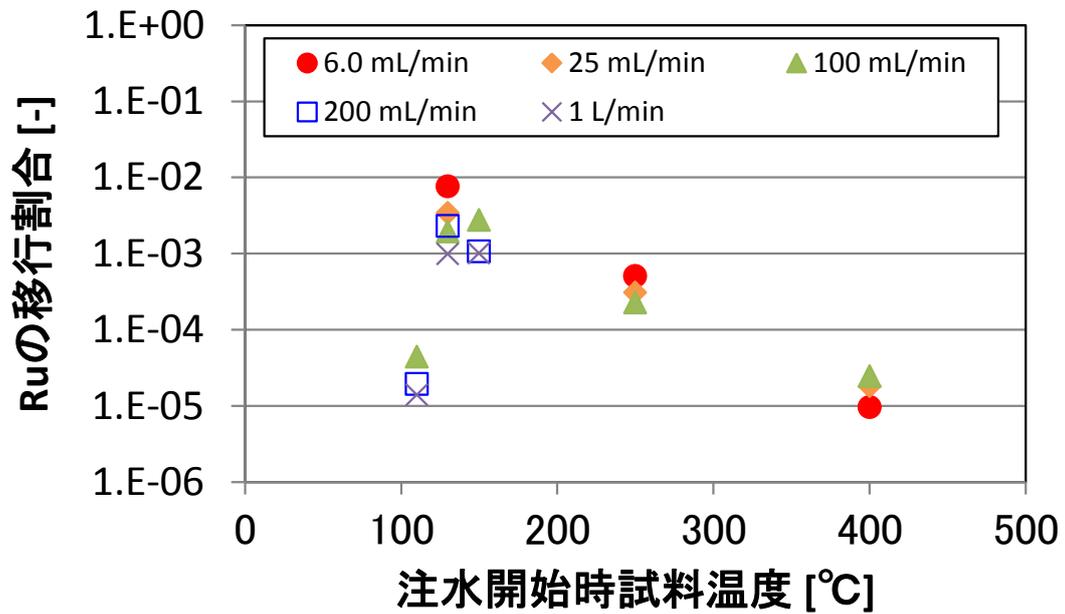


図 7.5 Ru の注水中移行割合 (平成 29 年度事業の成果⁵⁾ を含む)

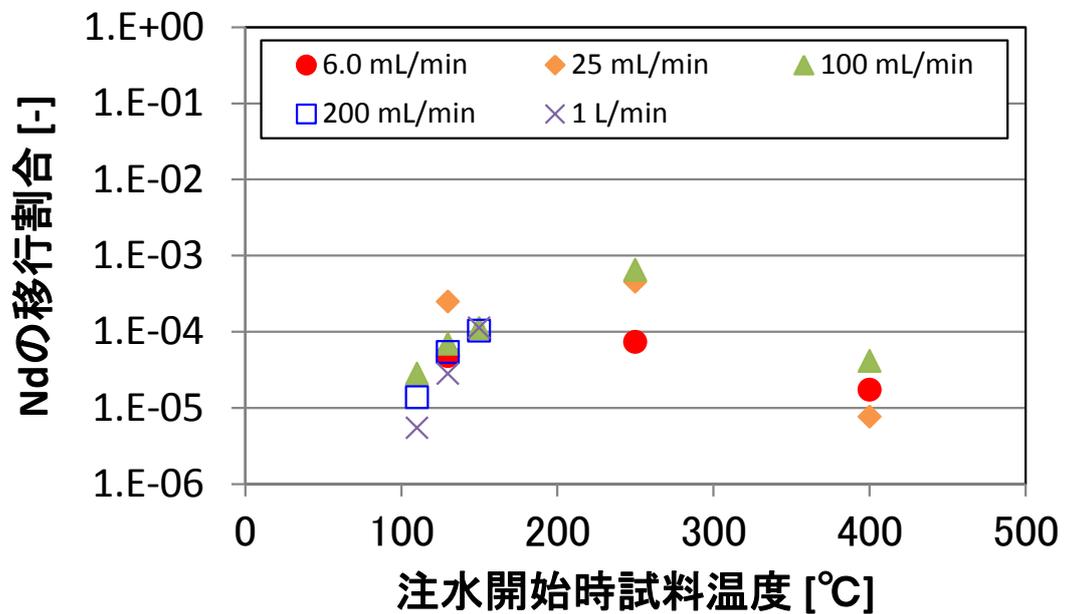


図 7.6 Nd の注水中移行割合 (平成 29 年度事業の成果⁵⁾ を含む)

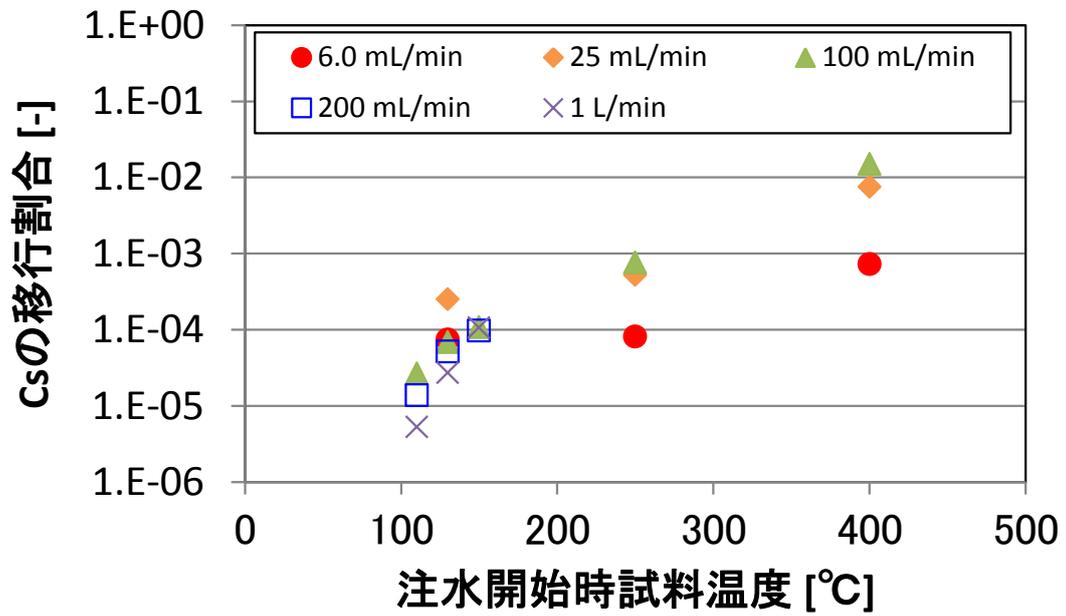


図 7.7 Cs の注水中移行割合 (平成 29 年度事業の成果⁵⁾を含む)

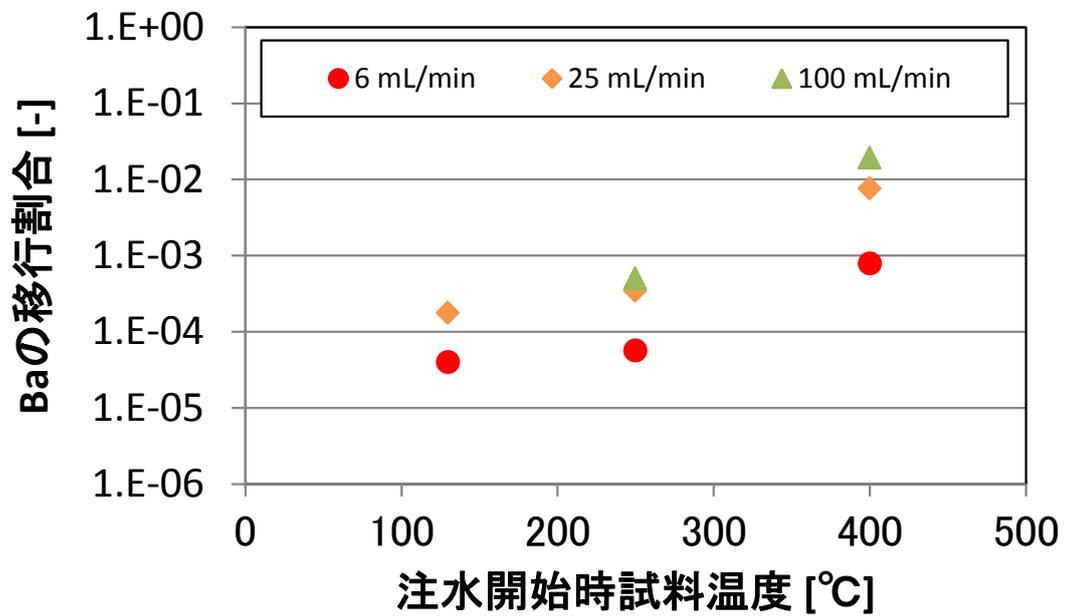


図 7.8 Ba の注水中移行割合

(2) 注水量の影響

試験 No.9 (注水量 100 mL) の注水中及び注水後移行量を図 7.9 に示す。試験 No.10 (注水量 50 mL) の注水中移行量及び注水後移行量を図 7.10 に示す。各試験の注水中の移行量を比較したところ、各元素の移行量はほぼ同程度であった。

図 7.10 を見ると、注水後に Ru の放出が見られる。放出量は後半の方がはるかに多い結果となった。図 7.20 の温度履歴を見ると注水後に測定点①等が昇温し全体の温度が 104℃ 以上となったことから、再度乾固したものと考えられる。よって、注水後後半での Ru の移行は、残存した硝酸ニトロシルルテニウムからの RuO₄ の放出が再度起きたことを示している。再沸騰については、注水後の非揮発性元素の移行量が極めて少ない結果であったことから、沸騰時間が非常に短かったのではないかと考えられる。

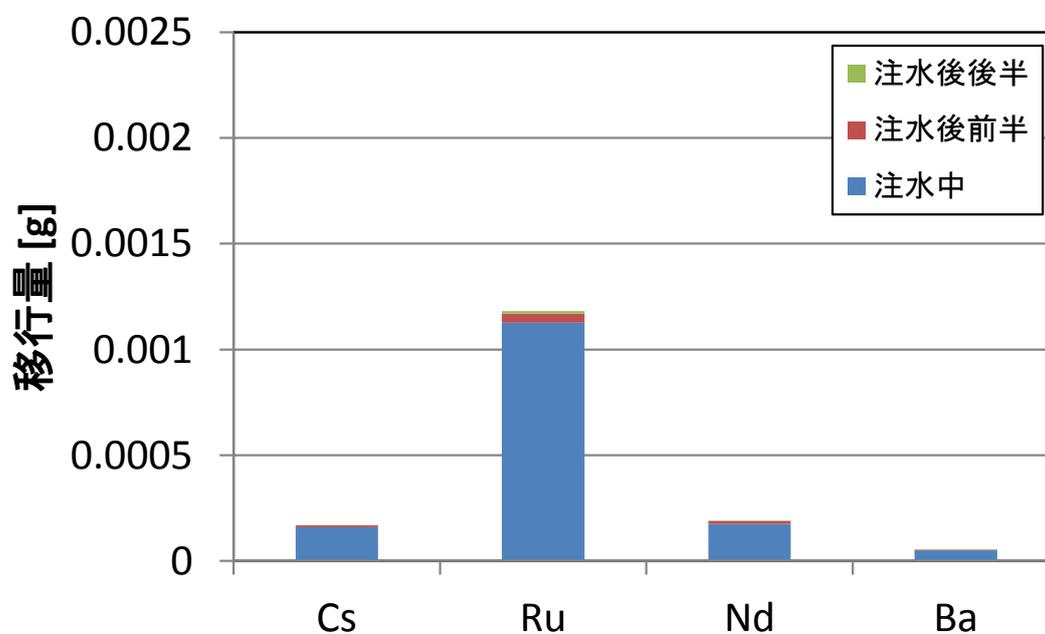


図 7.9 注水中及び注水後移行量 (No.9)

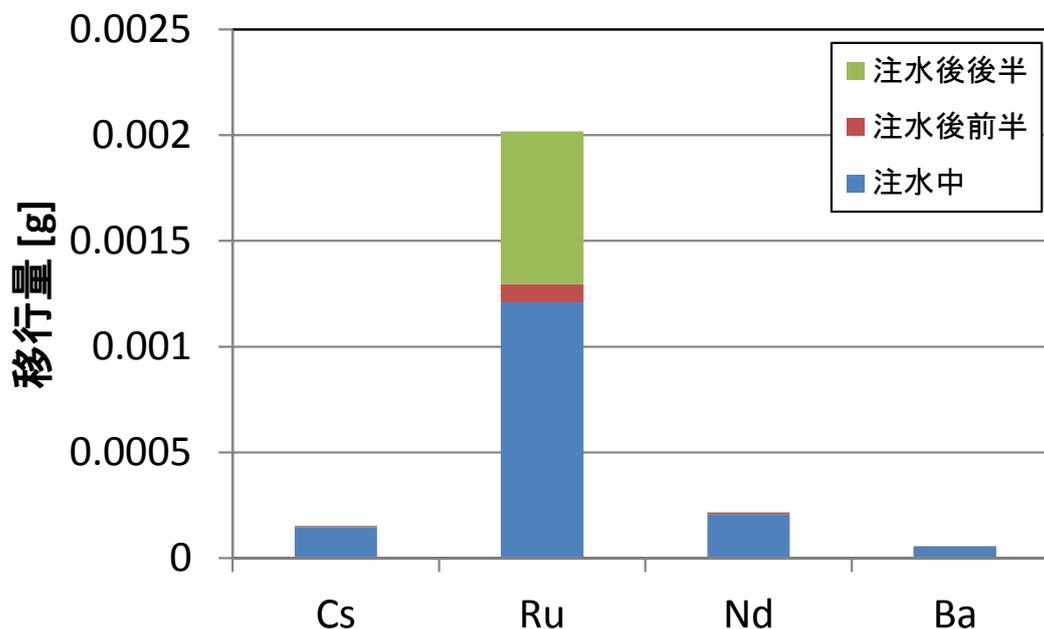


図 7.10 注水中及び注水後移行量 (No.10)

(3) 試料温度の経時変化

試験 No.1~No.10 の試料温度の経時変化を図 7.11~図 7.20 に示す。図 7.11~図 7.18 の点線は左から注水開始、注水中前半と後半の切り替え、注水及び試験終了の時間を指す。図 7.19 及び図 7.20 の点線は左から注水開始、注水終了、注水後前半と後半の切り替え、試験終了の時間を指す。沸騰晩期段階を対象とした 130℃の場合、注水前の測定点⑤の温度が 150~160℃程度まで上昇したことから、試料容器壁面付近では模擬廃液試料が乾固している可能性がある。注水開始後は概ね速やかに冷却される様子が見られた。図 7.12 に示すように、注水速度 6 mL/min の場合では注水速度が遅いために水が径方向に広がるのに時間がかかり、径方向の冷却の進行が遅くなり、各元素が移行する時間が長くなったと考えられる。

250℃及び 400℃まで加熱した場合、注水前に着目すると鉛直方向で温度分布が発生し、底面から離れるほど温度が低い傾向であった。これは底面の加熱ヒーターを熱源として模擬廃液乾固物内の熱伝導により温度分布が発生したと考えられる。径方向では概ね外側の方が高温になる傾向が見られた。径方向の温度分布については試験装置の特性と考えられる。注水後に着目すると、注水速度が遅いほど試料全体の冷却は遅くなる傾向が見られた。各元素が移行する時間が長くなったと考えられる。

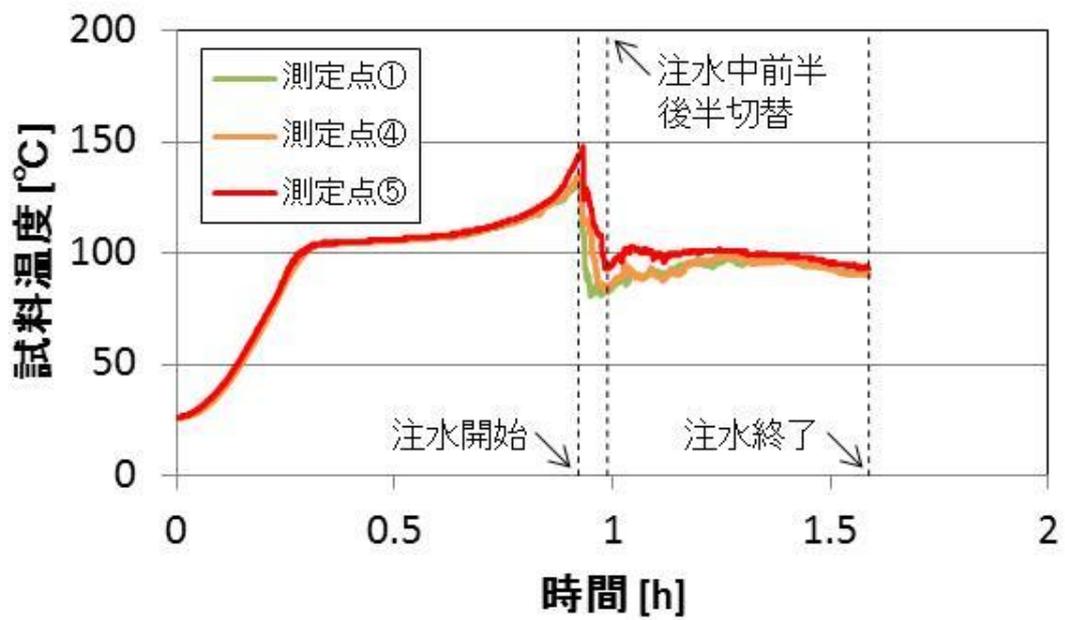
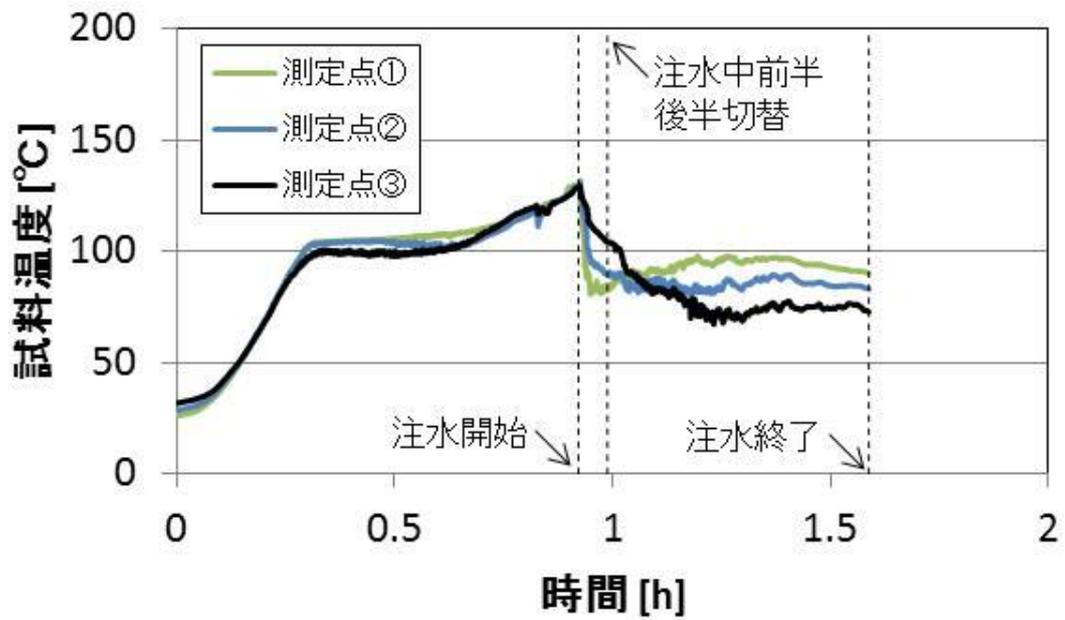


図 7.11 注水中の試料温度の経時変化
(No.1、注水開始時試料温度 130°C、注水速度 25 mL/min)

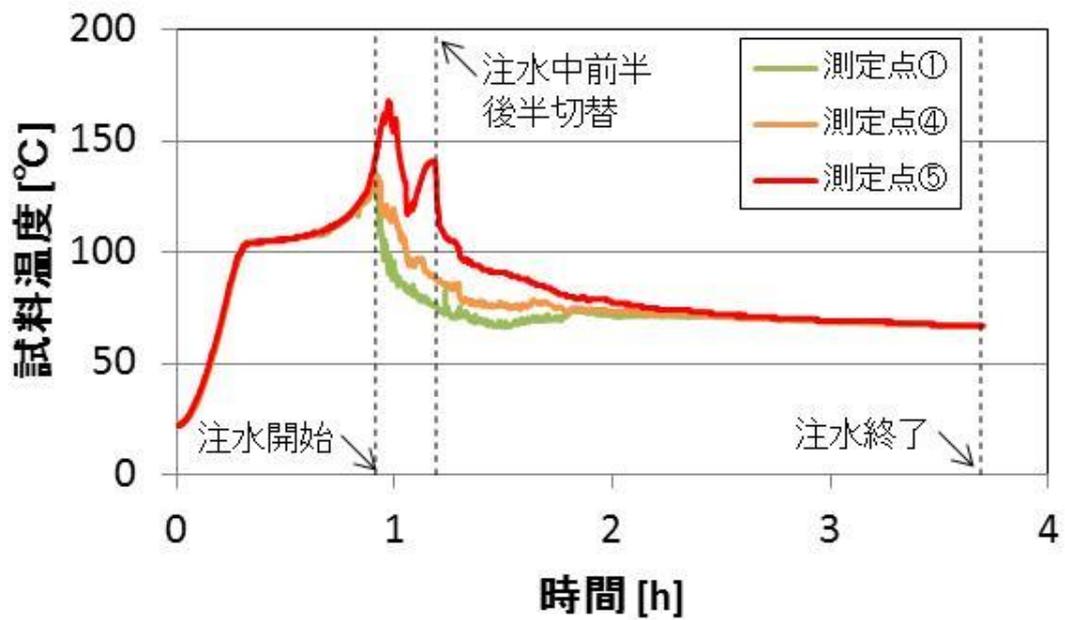
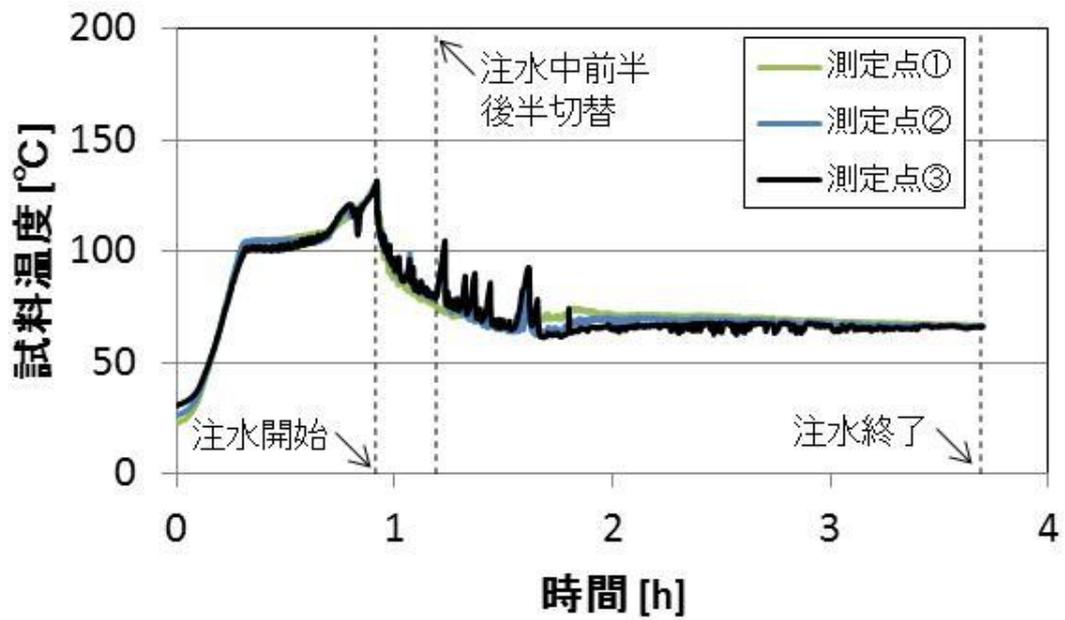


図 7.12 注水中の試料温度の経時変化
(No.2、注水開始時試料温度 130°C、注水速度 6.0 mL/min)

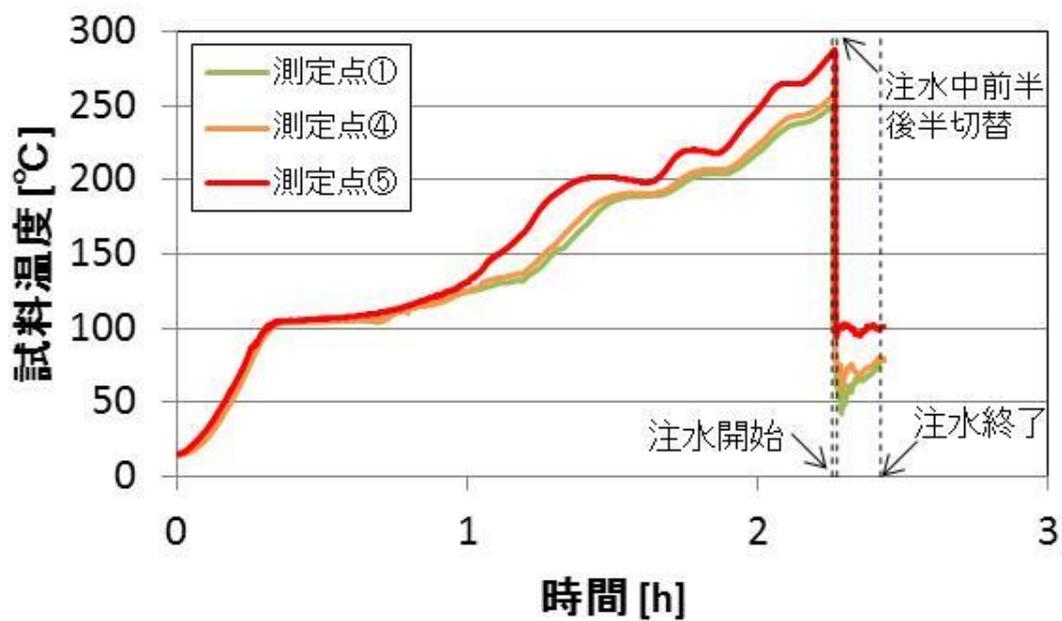
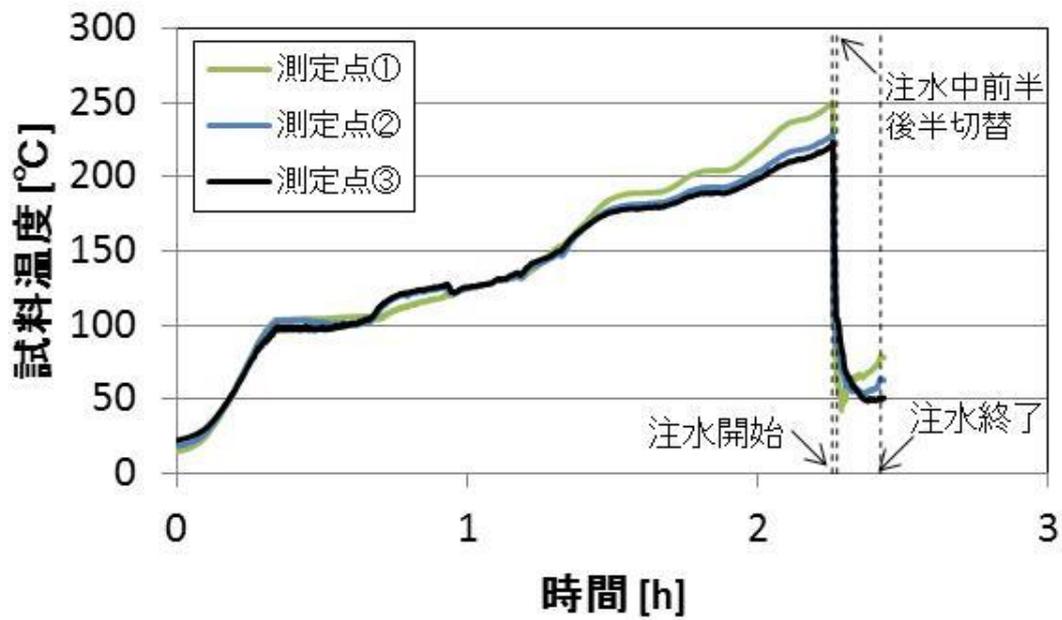


図 7.13 注水中の試料温度の経時変化
(No.3、注水開始時試料温度 250°C、注水速度 100 mL/min)

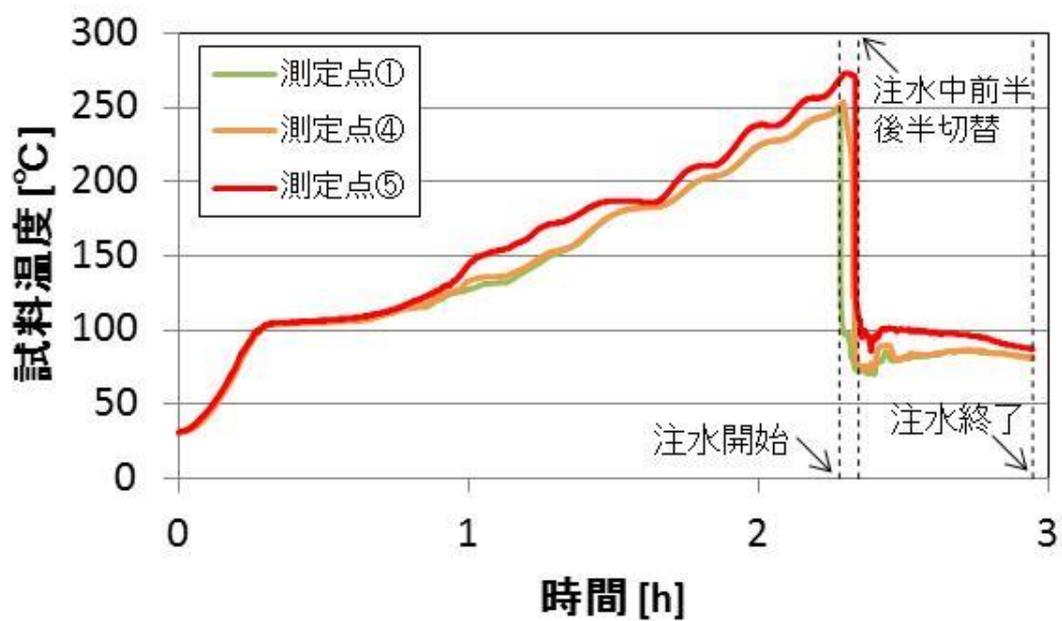
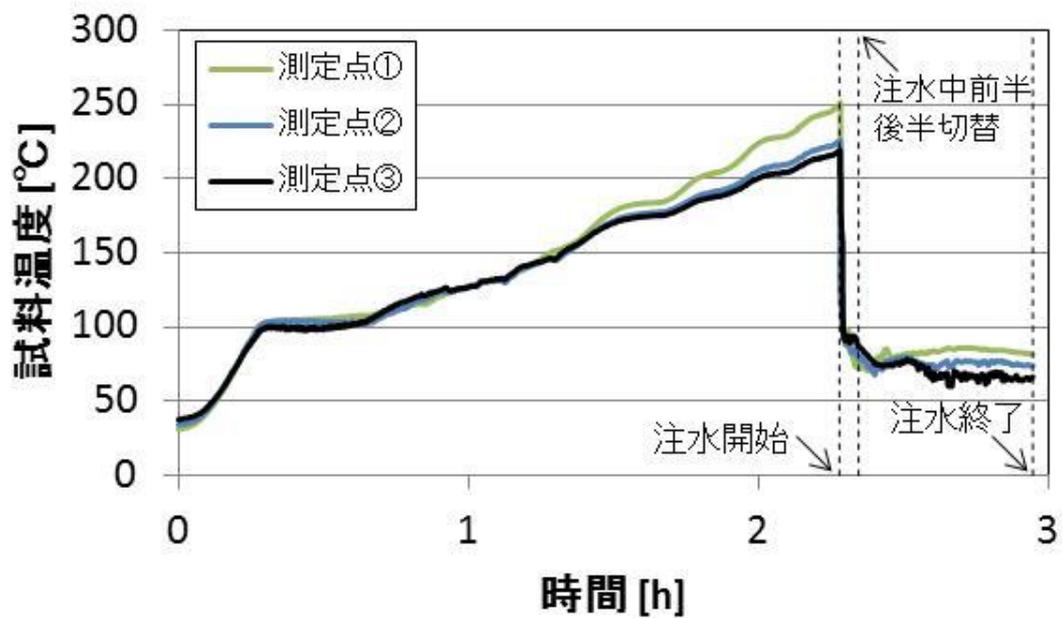


図 7.14 注水中の試料温度の経時変化
(No.4、注水開始時試料温度 250°C、注水速度 25 mL/min)

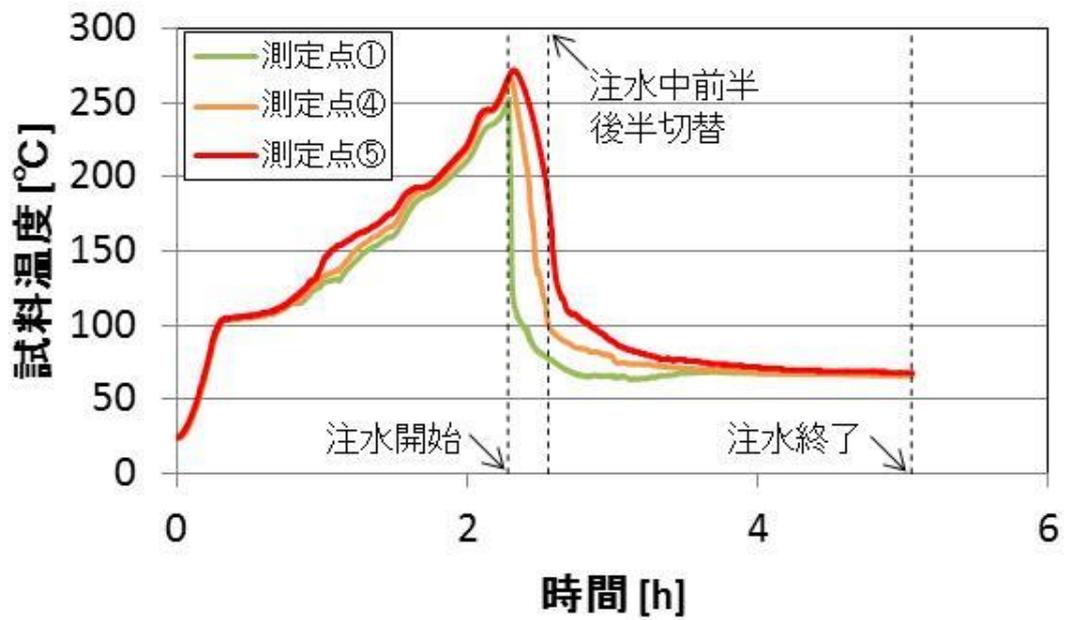
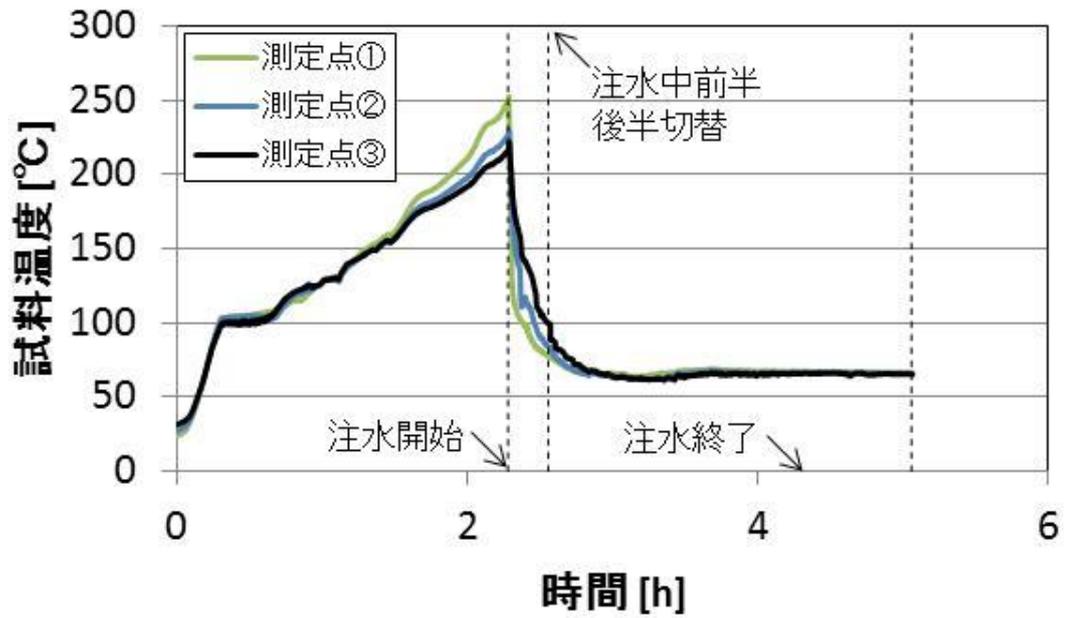


図 7.15 注水中の試料温度の経時変化
(No.5、注水開始時試料温度 250°C、注水速度 6.0 mL/min)

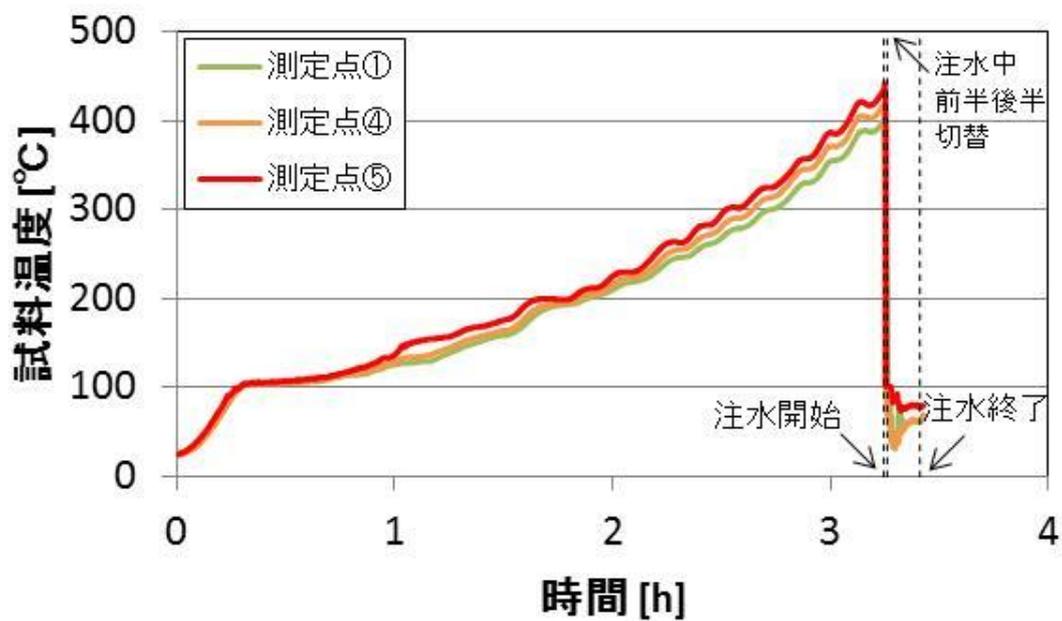
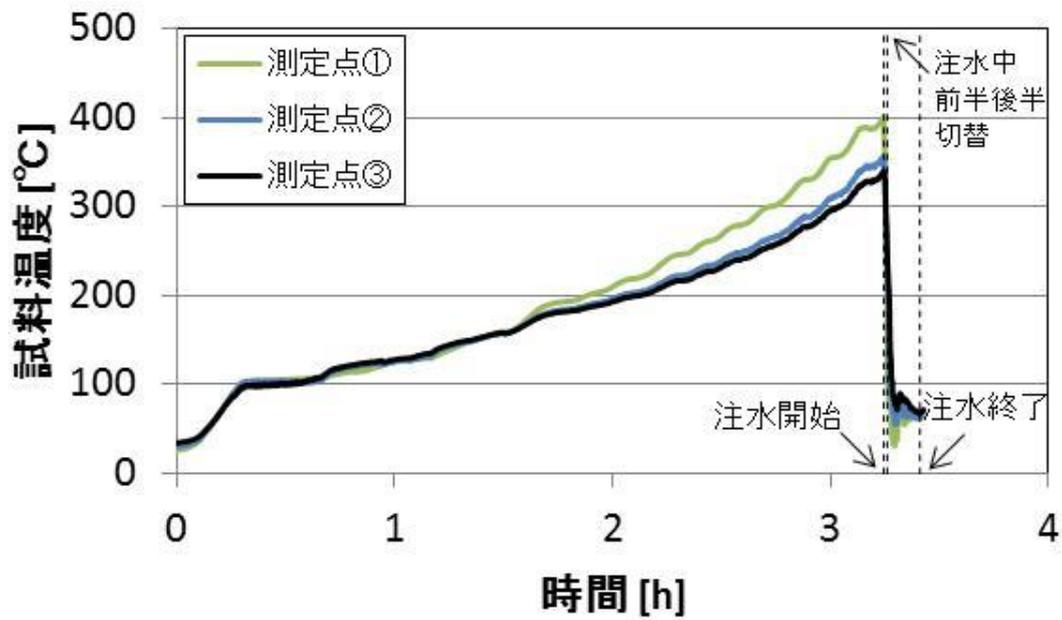


図 7.16 注水中の試料温度の経時変化
(No.6、注水開始時試料温度 400°C、注水速度 100 mL/min)

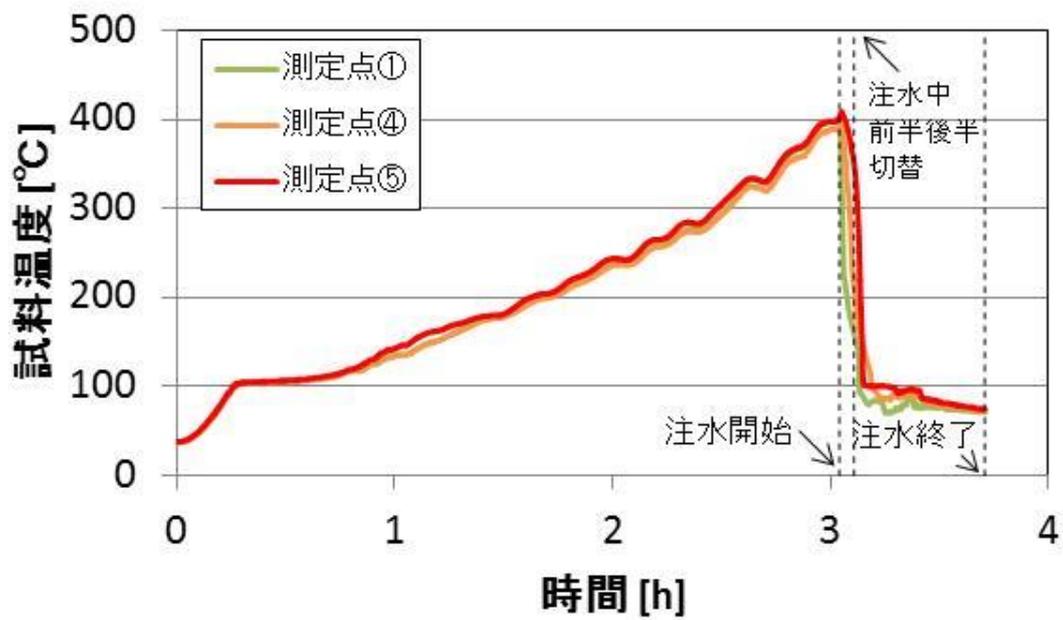
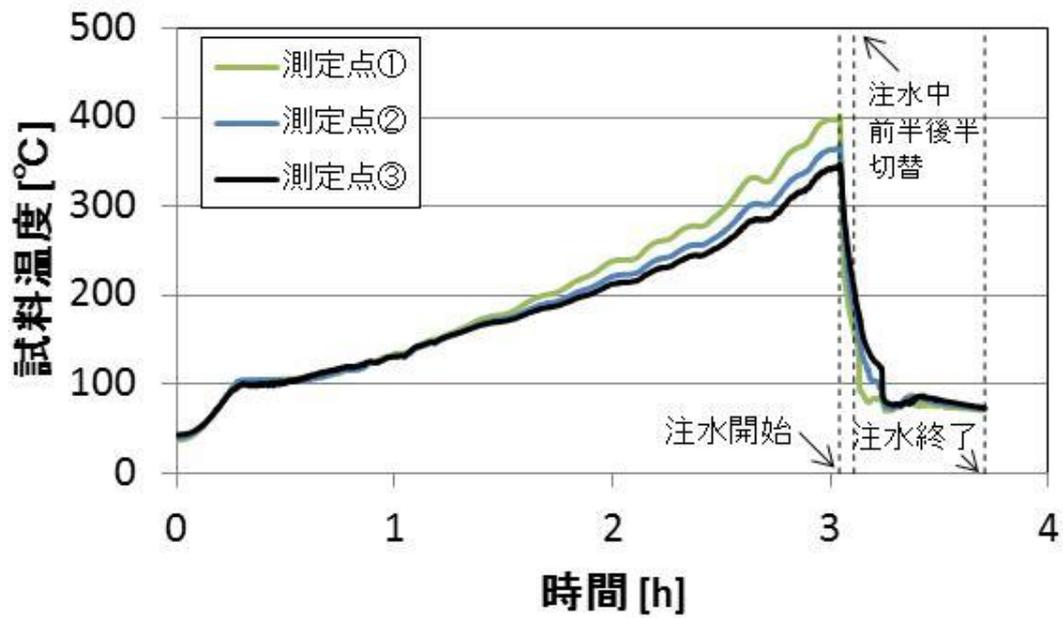


図 7.17 注水中の試料温度の経時変化
(No.7、注水開始時試料温度 400°C、注水速度 25 mL/min)

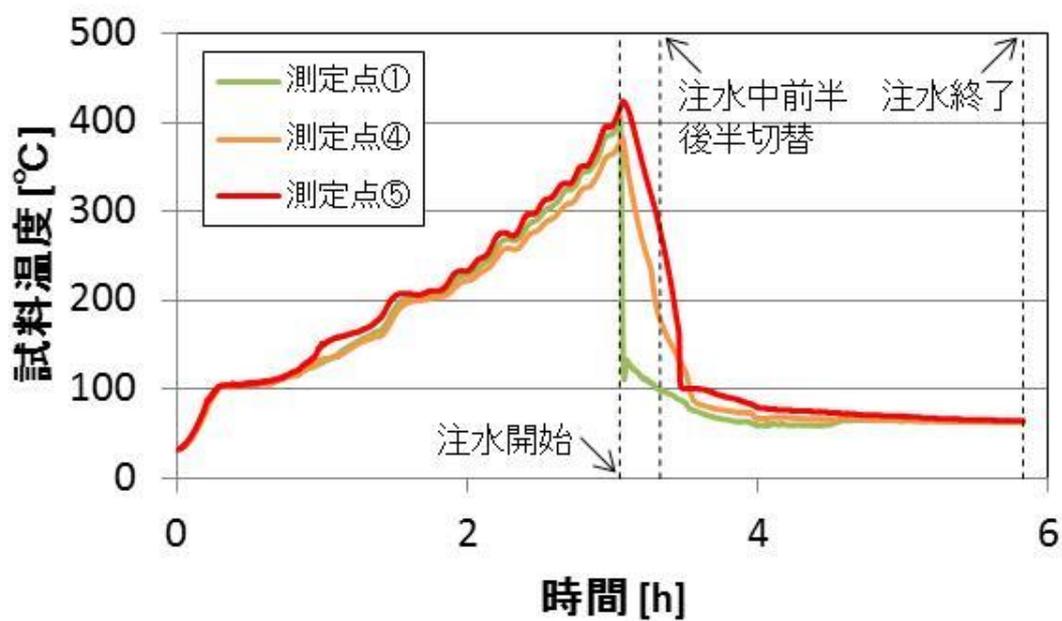
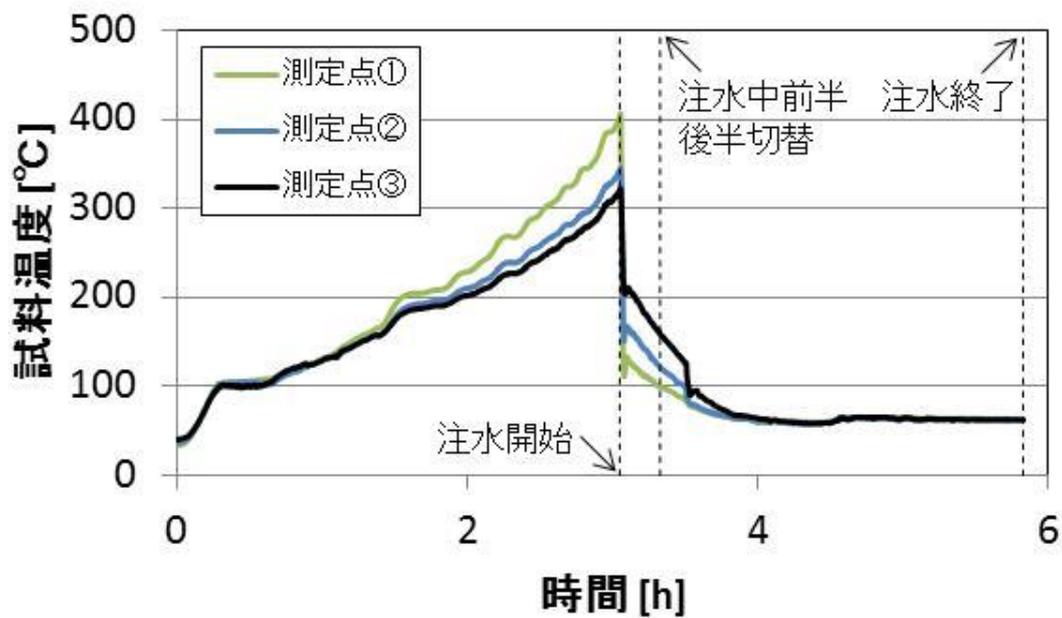


図 7.18 注水中の試料温度の経時変化
(No.8、注水開始時試料温度 400°C、注水速度 6.0 mL/min)

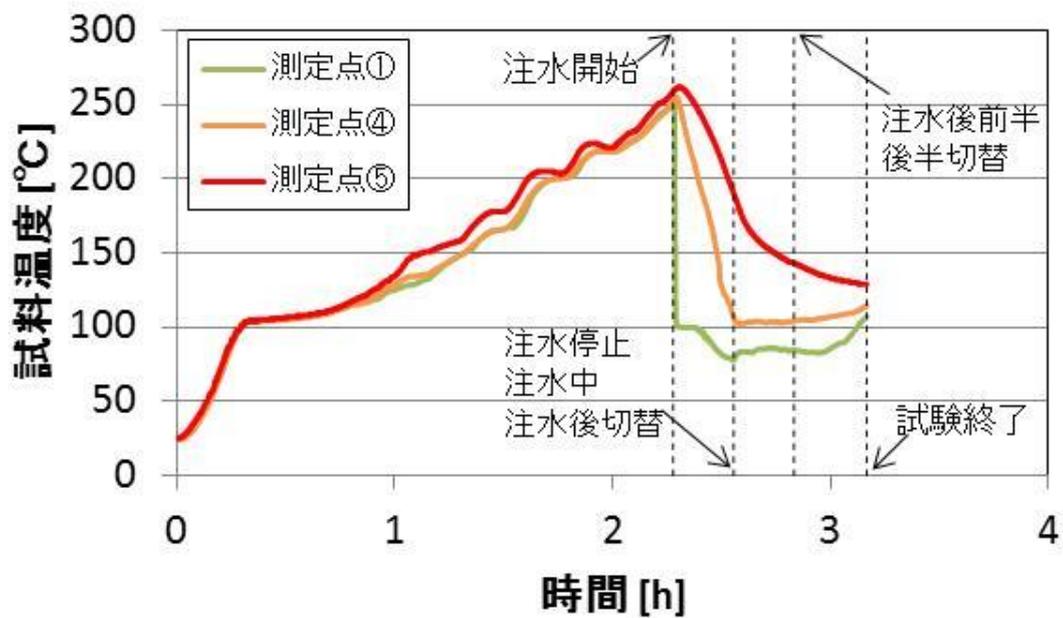
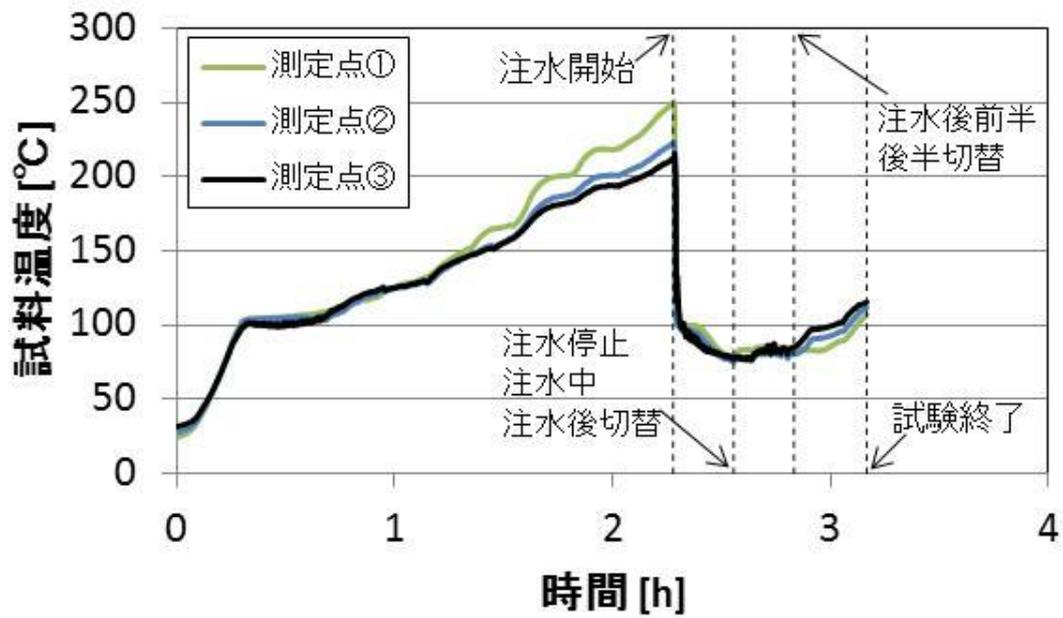


図 7.19 注水中の試料温度の経時変化
(No.9、注水開始時試料温度 250°C、注水速度 6.0 mL/min、注水量 100 mL)

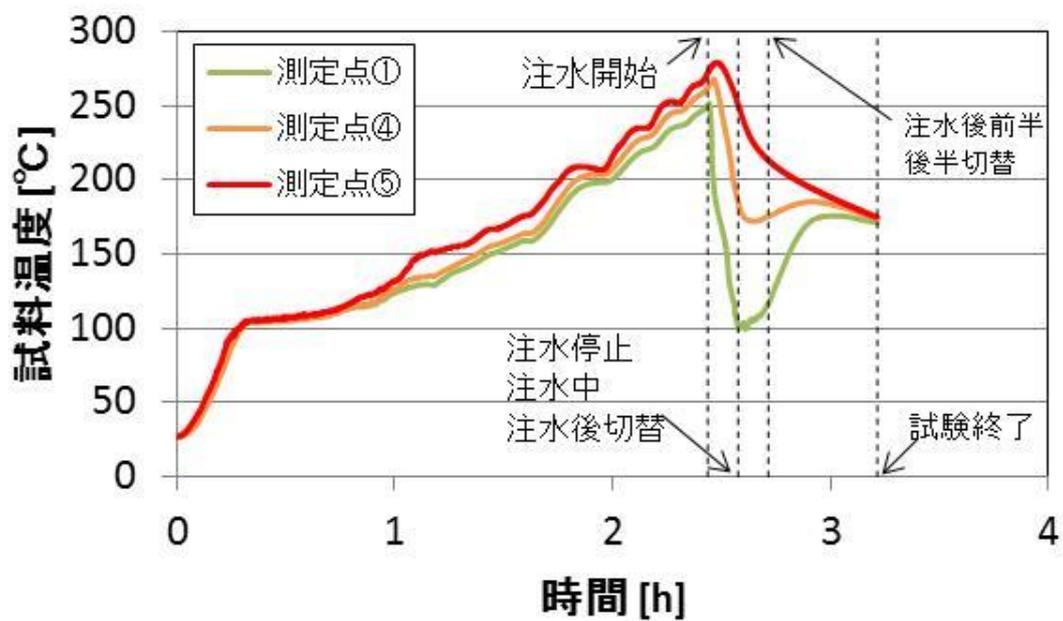
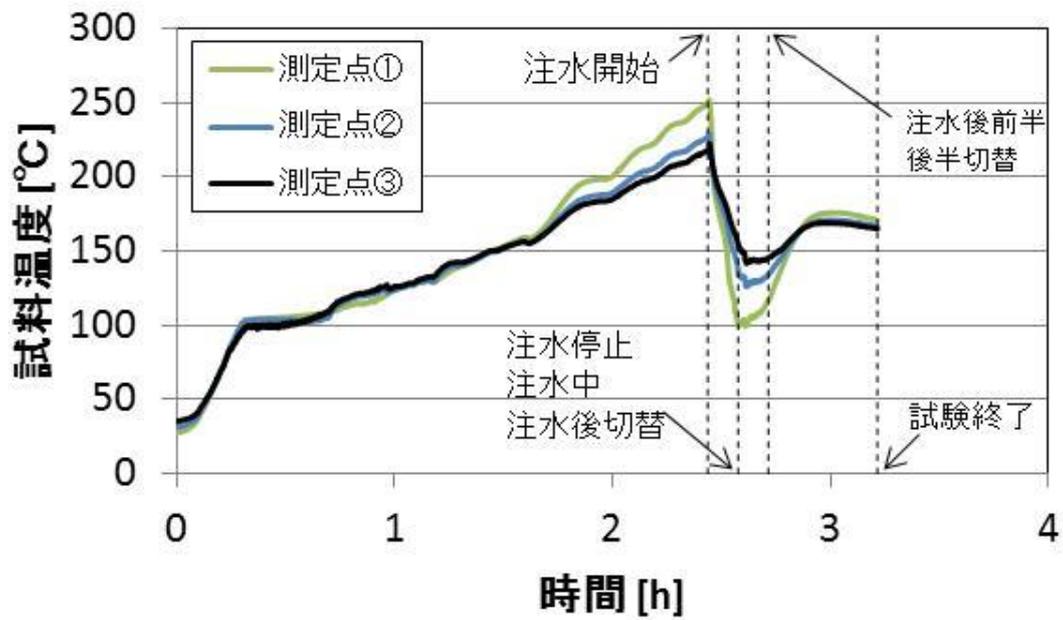


図 7.20 注水中の試料温度の経時変化
(No.10、注水開始時試料温度 250°C、注水速度 6.0 mL/min、注水量 50 mL)

(4) 注水中に発生した蒸気量について

注水中に発生した蒸気を凝縮器で冷却し、凝縮液として回収した。得られた凝縮液の体積及び酸濃度のデータと以下の Spencer の式⁸⁾を使用し、各試験の注水中に放出された水及び硝酸の量を得た。Spencer の式を(7.2)式に示す。

$$\frac{1}{\rho_{25}} = 1.0003124 - 3.364529 \times 10^{-2} C_{H,25} + 1.219254 \times 10^{-3} C_{H,25}^2 - 1.681279 \times 10^{-5} C_{H,25}^3 \quad (7.2)$$

ρ_{25} [g/cm³] : 25°Cにおける密度

$C_{H,25}$ [mol/L] : 25°Cにおける硝酸のモル濃度

凝縮液の酸濃度を硝酸濃度とみなし、硝酸濃度から凝縮液の密度を得た。得られた密度と凝縮液の体積から凝縮液重量を算出し、硝酸濃度と凝縮液の体積から得られた硝酸重量を凝縮液重量から差し引くことで水の重量を得た。表 7.2 に注水中に放出された水及び硝酸の量を示す。概ね、注水開始時温度が高いほど、注水速度が遅いほど水の放出量は大きい結果となった。一方、硝酸の放出量は沸騰晩期段階に相当する 130°C で約 5~10 g 程度放出された。これは、模擬廃液試料が濃縮され、硝酸濃度が高い状態であったためであると考えられる。一方、乾固段階である 250°C 及び 400°C で放出された硝酸の量は 400°C の方が少ない結果となった。乾固段階では模擬廃液乾固物試料からの硝酸の蒸発は考え難く、凝縮器で回収された硝酸は NO_x と水との反応で生成されたものではないかと考えられる。400°C では硝酸塩の分解が 250°C の場合よりも進行するために NO_x の放出量が減少し、生成される硝酸の量が減少したのではないかと考えられる。なお、7.2.4(3)の温度履歴に見られるように、図 7.11 及び図 7.13 で注水中後半において約 100°C、図 7.18 で約 50~60°C と温度に幅はあるものの、冷却され未沸騰状態となった時間帯においても水蒸気の放出が考えられる。よって、注水中後半では未沸騰状態に発生した水蒸気も回収した凝縮液に含まれていると考えられ、注水中後半の沸騰継続時間及び放出された蒸気量は未沸騰状態の影響を受ける。そのため、(5)での蒸気流速に関する整理は注水中前半を対象とした。

表 7.2 注水中に放出された水及び硝酸の量

No.	水[g]*	硝酸[g]*	回収時間 [min]*	注水開始時 試料温度[°C]	注水速度 [mL/min]
1	26	4.8	4.0	130	25
	53	0.13	36.0		
2	70	11	16.7		6.0
	117	0	150		
3	13	0.25	1.0	250	100
	13	0	9.0		
4	26	0.39	4.0		25
	45	0.066	36.0		
5	50	1.0	16.7		6.0
	107	0.049	150		
6	22	1.3×10^{-3}	1.0	400	100
	49	8.0×10^{-3}	9.0		
7	55	0.023	4.0		25
	136	0	36.0		
8	74	0.51	16.7		6.0
	175	0.011	150		
9	45	0.40	16.7	250	6.0
	24	0.066	16.7		
	7.0	0.013	20		
10	22	0.62	8.3		
	12	0.083	8.3		
	0.99	0.020	30		

*No.1～8 上段：注水中前半、下段：注水中後半

No.9 及び 10 上段：注水中、中段：注水後半、下段：注水後半

(5) 非揮発性元素の飛沫同伴に関する整理

本試験の温度範囲における非揮発性元素の飛沫同伴を既往の関係式を参考に整理を試みた。蒸発乾固事故の沸騰初期段階は蒸気流速 1.3 cm/s の極低速蒸気流条件であって、この条件下での飛沫同伴に関して整理した文献^{9) 10)}がある。飛沫同伴率 E_{fg} は極低速蒸気流の場合、蒸気流速に比例するとされている。7.2.4(4)で述べたとおり、注水中前半を対象に蒸気

流速及び飛沫同伴率を算出し、関係を整理した。

蒸気流速は試験 No.1～No.8 の注水中前半のデータから算出した。凝縮器で回収された水及び硝酸が 100℃の蒸気であったと仮定し、回収時間及び試料容器断面積 $2.27 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ の値を使用して蒸気流速 j_g [m/s]を算出した。得られた蒸気流速を図 7.21 に示す。蒸気流速は 0.013 m/s 未満が多く、蒸気流速が大きい試験は No.6 (400℃、100 mL/min) 及び No.7 (400℃、25 mL/min) であった。

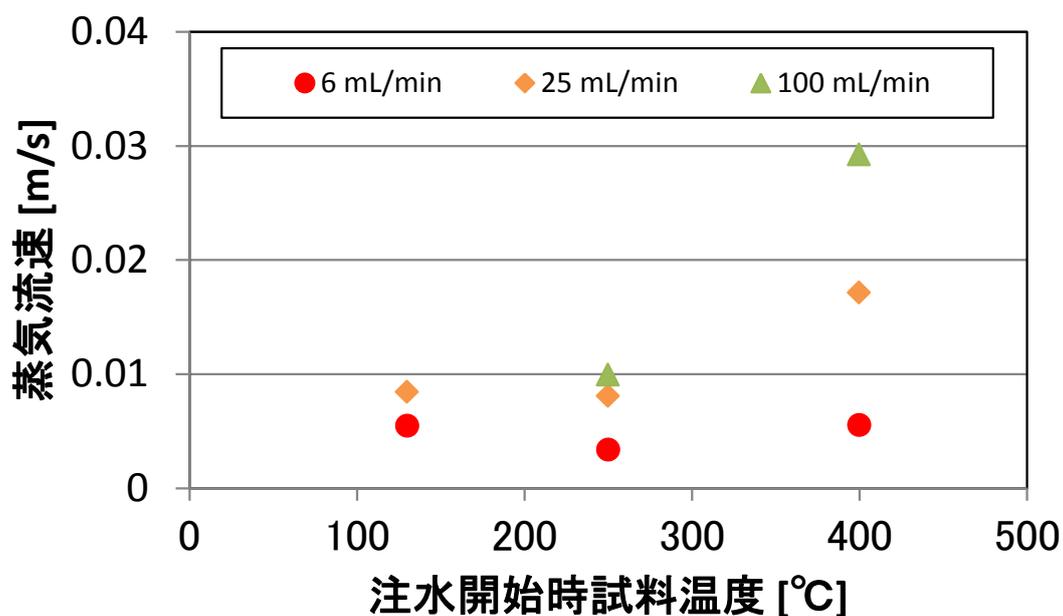


図 7.21 注水中前半の蒸気流速 (No.1～No.8)

飛沫同伴率は注水中前半の各元素 (Cs、Ba、Nd) の移行量、凝縮液量、各元素の模擬廃液試料中での質量分率から計算した。飛沫同伴率の計算式¹⁰⁾を(7.3)式に示す。各元素の模擬廃液試料中での質量分率は注水中前半と後半の切り替え時点での模擬廃液試料重量から計算した。質量分率の計算式を(7.4)式に示す。

$$E_{fg} = \frac{m_k}{x_k \times M_{cond}} \quad (7.3)$$

E_{fg} [-] : 飛沫同伴率

m_k [g] : 元素 k の移行量

M_{cond} [g] : 凝縮液量

x_k [-] : 元素 k の模擬廃液試料中での質量分率

$$x_k = \frac{m_k^s - m_k^b}{M} \quad (7.4)$$

M [g] : 注水中前半と後半の切り替え時点での模擬廃液試料重量

m_k^s [g] : 模擬廃液試料中の元素 k の量

m_k^b [g] : 注水前の系統で回収された元素 k の量

Cs 及び Nd の移行量から計算した注水中前半の飛沫同伴率を図 7.22 に示す。130℃及び 250℃については元素が異なってもほぼ一致した。400℃については Nd が全く異なる傾向を示すことから、400℃の Nd のデータを除外した。7.2.4(1)で述べたとおり、Cs 等とは移行挙動が異なるためである。

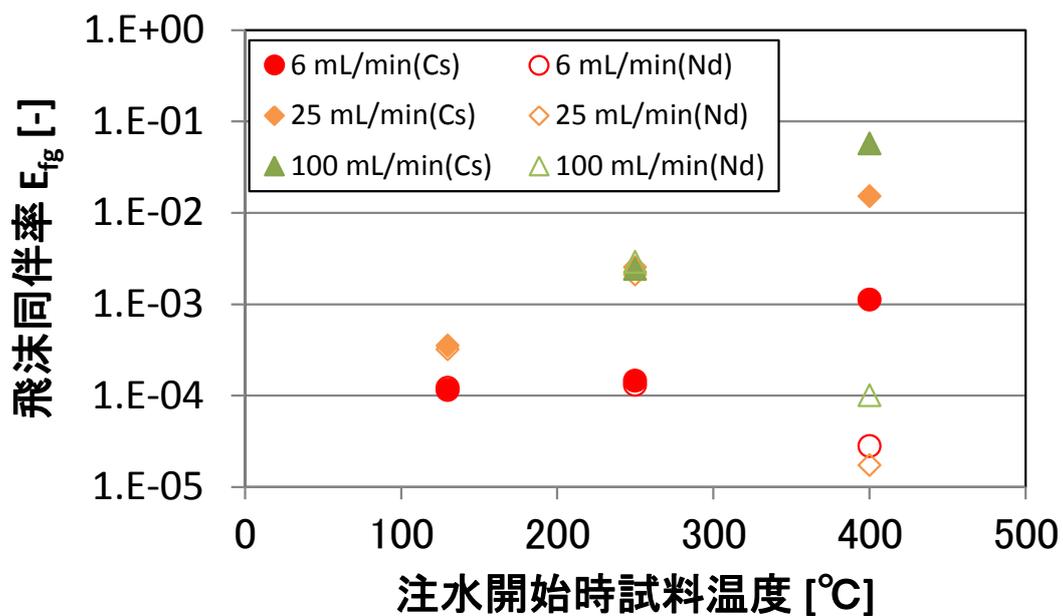


図 7.22 注水中前半の飛沫同伴率 (No.1~No.8)

飛沫同伴率と蒸気流速の関係を図 7.23 に示す。蒸気流速が大となった場合に飛沫同伴率が急激に増加しており、飛沫同伴率が蒸気流速の累乗に比例しているのではないかと考えられる。蒸気流速が本試験の範囲よりもはるかに大きい場合、飛沫同伴率が蒸気流速の累乗に比例するといわれている¹⁰⁾。その際の蒸気流速は無次元化した値 j_g^* であるため、 j_g^* で整理することにした。 j_g^* は以下の(7.5)式で計算した。

$$j_g^* = \left(\frac{\rho_g^2}{\sigma g \Delta \rho} \right)^{\frac{1}{4}} j_g \quad (7.5)$$

j_g^* [-] : 無次元蒸気流速

ρ_g [kg/m³] : 蒸気の密度

σ [Pa·s] : 溶液の表面張力

g [m/s²] : 重力加速度

$\Delta\rho$ [kg/m³] : 飛沫と蒸気の密度差

蒸気の密度は 100℃水蒸気を仮定した。飛沫の放出源である注水中の模擬廃液試料は沸騰晩期段階又は乾固段階まで加熱した状態であることを鑑み、濃縮度が高いものと仮定し、溶液の表面張力として文献¹⁰⁾を参考に質量減少率 0.9 の値を使用した。飛沫の密度は水を仮定した。

計算した j_g^* に対して飛沫同伴率をプロットした結果を図 7.24 に示す。飛沫同伴率は蒸気流速 j_g^* の 2.8 乗に比例する形で整理された。蒸気流速 1.3 cm/s よりも流速が大である中蒸気流領域の場合、飛沫同伴率が蒸気流速の 3~4 乗、高蒸気流領域の場合、飛沫同伴率が蒸気流速の 7~20 乗で整理されるといわれている⁹⁾。既往の文献では水や模擬廃液を沸騰させて試験を行っており¹⁰⁾、模擬廃液を使用した試験では濃縮が進んでいない沸騰初期を対象に整理を行っている。一方、本試験では模擬廃液乾固物又は濃縮した模擬廃液に注水して飛沫を発生させており、注水による冷却が進むと蒸気流速が低下する系であることから、飛沫同伴率は注水中前半の初頭が最大と予想される。乾固物温度が高く、注水速度を大とした場合における注水直後の飛沫同伴が極低速蒸気流よりも蒸気流速が大となっている可能性が考えられる。

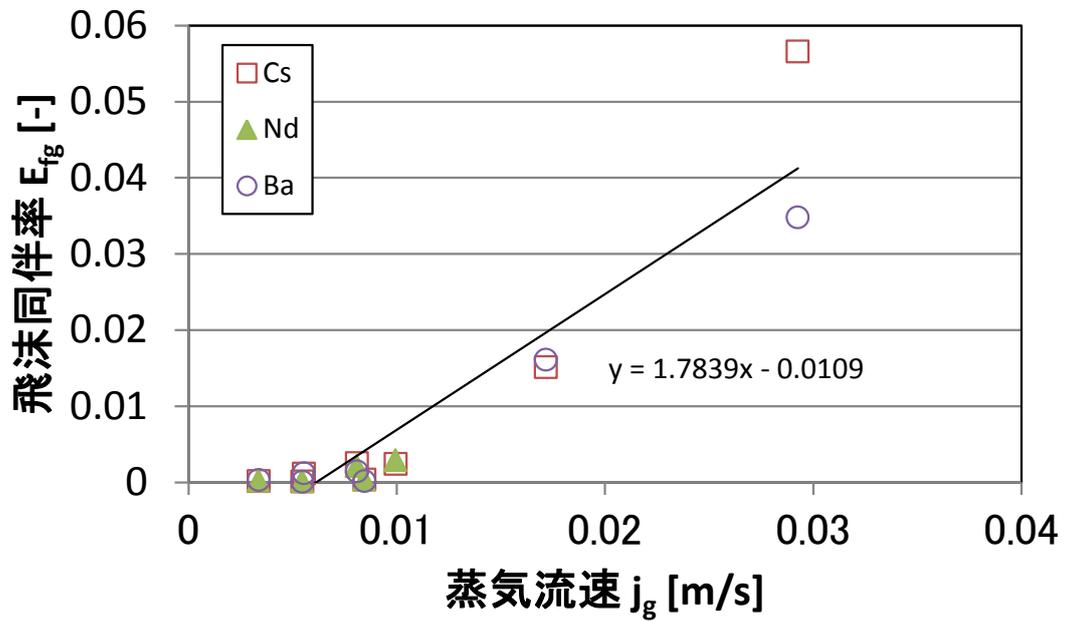


図 7.23 飛沫同伴率と蒸気流速の関係 (No.1~No.8)

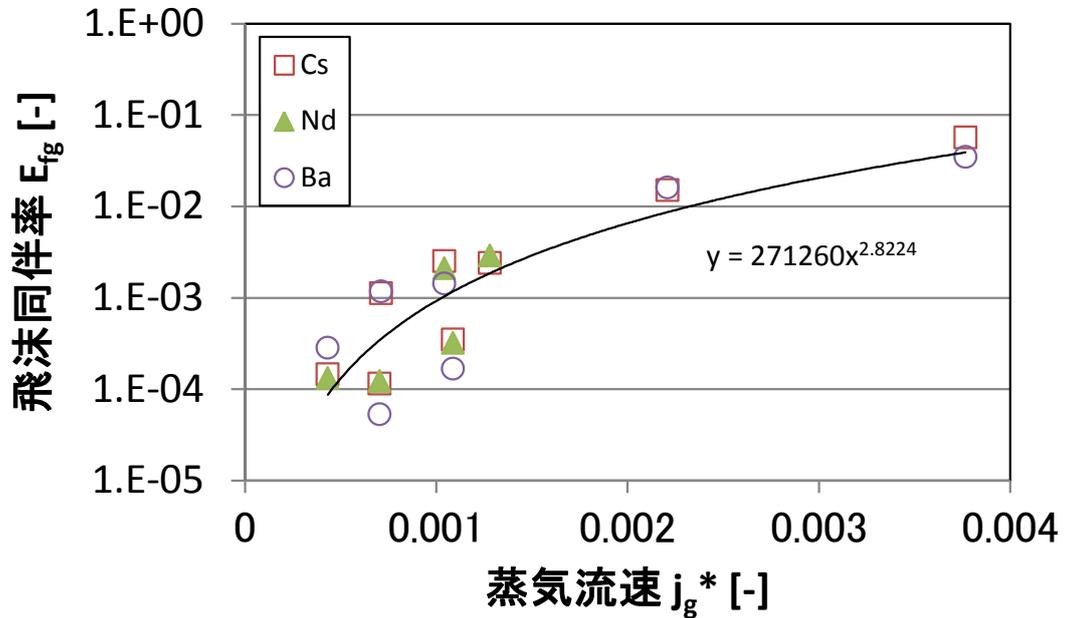


図 7.24 飛沫同伴率と蒸気流速 j_g^* の関係 (No.1~No.8)

(6) 注水による移行抑制効果

Ru は注水開始時試料温度 130°C~150°Cで最大となり、乾固段階では温度上昇に伴い注

水中移行割合が減少した。乾固段階において気体状 RuO_4 の発生源となる硝酸ニトロシルルテニウムが熱分解反応により減少することが原因として考えられる。 Ru の気相への移行を抑制する場合、沸騰初期での注水が重要である。仮に沸騰晩期で注水する場合、注水速度を大とすることで気相への移行量を抑制できる可能性が示唆される結果を得た。

一方、非揮発性元素のうち、 Cs 等の水溶性の化学形を保持している元素については 400°C の場合に移行割合が 10^{-2} まで増加した。これらの元素については乾固段階で注水する場合に飛沫同伴により気相へ移行する可能性が示唆される結果が得られた。

7.3. 乾固物の温度分布解析

7.2 節において高温の乾固物と水の接触によって発生する飛沫同伴により Cs 等の移行割合が増加する可能性が示唆された。乾固段階での注水による冷却を想定した場合、乾固物の温度が予測可能であれば、注水中の沸騰による飛沫同伴で気相へ移行する放射性物質の量が推算できる可能性がある。実廃液乾固物は崩壊熱を熱源として温度上昇するが、硝酸塩の熱分解反応により崩壊熱の一部が使われるといったことや、熱伝導、対流熱伝達、輻射が予想される。注水直前の乾固物の温度分布を把握するため、これらの現象を考慮した廃液乾固物の伝熱解析を行い、乾固物の温度分布を評価することにした。

7.3.1 乾固物の物性値の計算

(1) 比熱

解析に必要な物性値は、平成 29 年度事業⁵⁾で得られた乾固物のデータから計算することにした。平成 29 年度に取得した乾固物の比熱を表 7.3 に示す。 150°C 、 270°C 及び 400°C まで加熱して作製した模擬廃液乾固物試料を対象とし、測定温度 30°C ～ 80°C で比熱測定を行った。比熱測定時の温度が作製時の温度より十分低いため、比熱測定中に熱分解反応は起きなかったものとみなした。取得した値から比熱を温度の関数として整理した。絶対温度の一次式を仮定し、 150°C 、 270°C 及び 400°C での乾固物の比熱を外挿して計算値を得た。模擬廃液乾固物の比熱の測定値及び外挿により取得した 150°C 、 270°C 及び 400°C での乾固物の比熱の計算値を図 7.25 に示す。これらの計算値から 150°C ～ 400°C の温度範囲における比熱の計算式を得た。図 7.25 中の破線が伝熱解析に使用した比熱を示す。なお、 400°C を超えた場合は、熱分解による化学形の変化がないと仮定し、 400°C 模擬廃液乾固物の式を外挿して乾固物の比熱を計算することにした。

表 7.3 乾固物の比熱⁵⁾

試料作製温度[°C]	測定時試料温度[°C]	比熱 C_p [J/(kg·K)]		
150	30	688	688	704
	55	716	717	732
	80	777	782	801
270	30	606	611	632
	55	630	634	654
	80	662	667	690
400	30	447	444	455
	55	461	461	470
	80	482	483	492

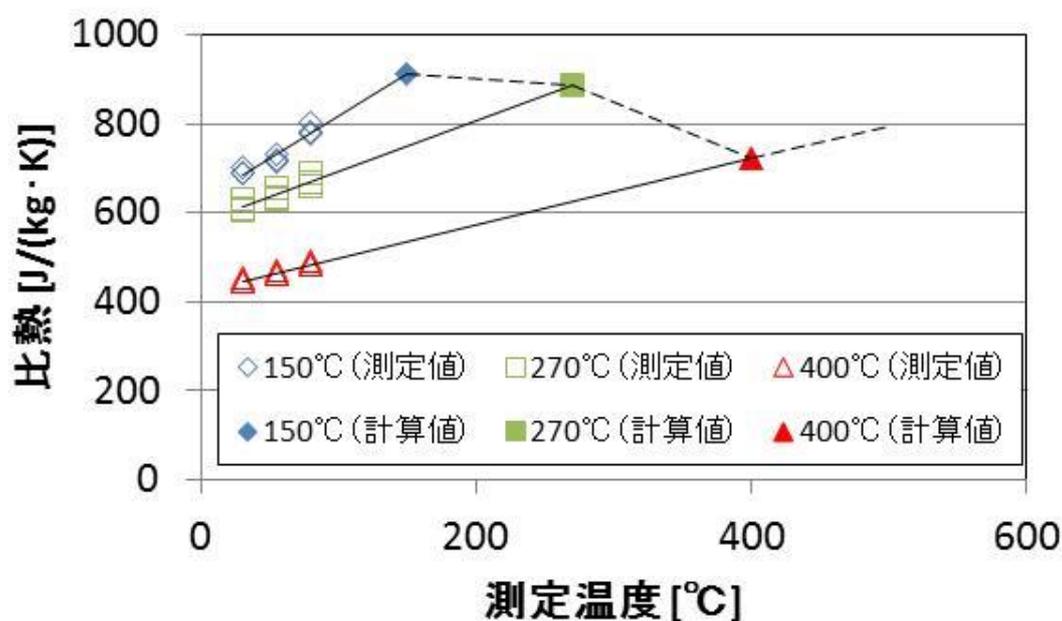


図 7.25 模擬廃液乾固物の比熱の測定値⁵⁾及び計算値

(2) 密度

平成 29 年度事業⁵⁾の結果を基に密度を計算することにした。表 7.4 及び図 7.26 に乾固物の真密度を示す。温度上昇に伴い真密度は増加する傾向が見られた。150°C、270°C及び400°Cまで加熱した乾固物試料の写真を図 7.27 に示す。外側の体積は概ね変化していないものの、試料作製温度の上昇に伴いクラックの生成が見られた。温度上昇に伴い硝酸塩の熱分解反応が起き、 NO_x が発生するため、クラックが生成されたものと考えられる。そこ

で、温度上昇に伴うクラックの生成及び固体部分の密度の変化を反映した密度の計算値を解析で使用することにした。密度の計算に当たっては、以下の仮定を行った。

- ・かさ体積が変化しない。
- ・150℃～400℃の温度範囲において温度の上昇に伴い空隙が生成され、空隙には空気が充填される。
- ・150℃～400℃の温度範囲において固体部分の真密度は図のように測定結果から計算し、温度上昇に伴い増加させた。
- ・空隙は後述の熱伝導率計算時のモデルのように分散しているものとした。

これらの仮定を置いて計算した密度を図 7.28 に示す。この計算値を伝熱解析に使用した。なお、400℃以上では熱分解反応が進行しないものと仮定し、密度は変化しないものとした。

表 7.4 乾固物の真密度⁵⁾

試料作製温度[℃]	密度 ρ [kg/m ³]
150	3.0×10^3
270	3.2×10^3
400	4.8×10^3

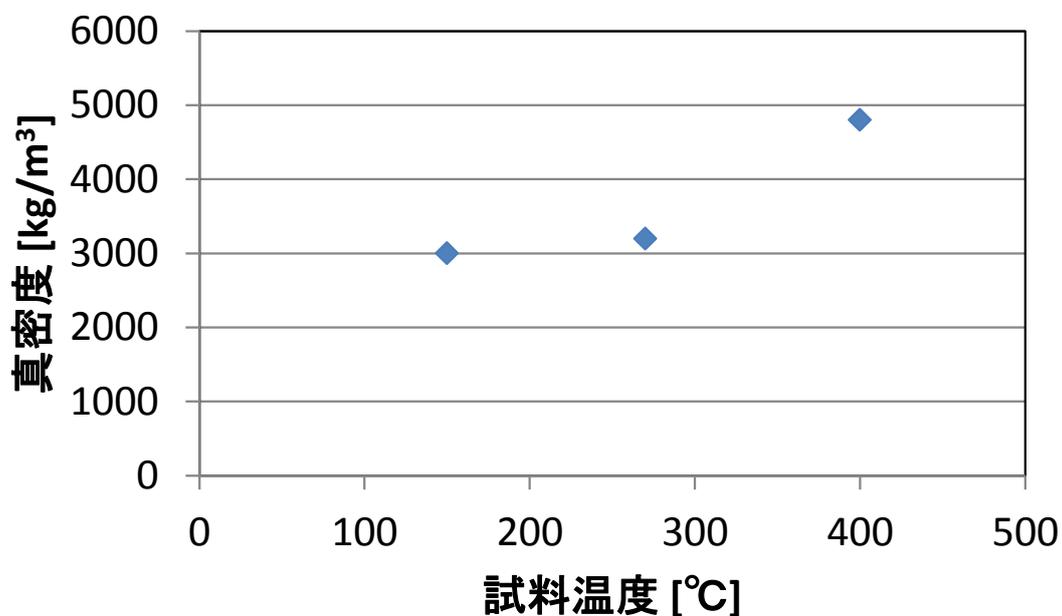


図 7.26 模擬廃液乾固物の真密度

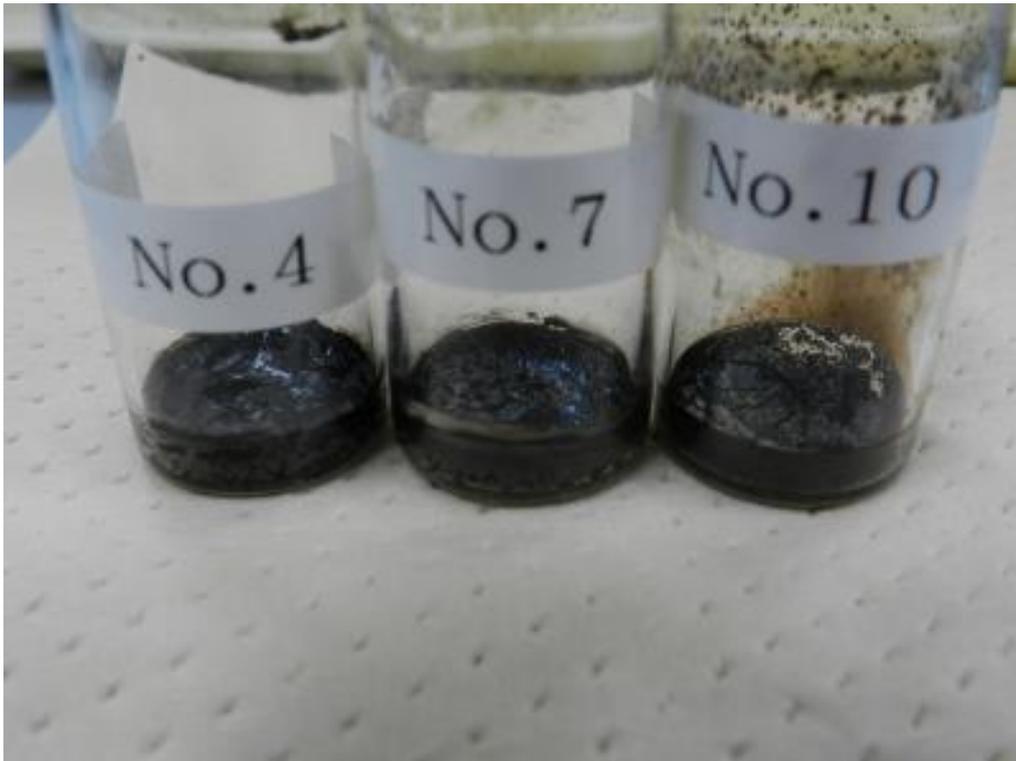


図 7.27 模擬廃液乾固物試料の写真⁵⁾
 (No.4 : 150°C、No.7 : 270°C、No.10 : 400°C)

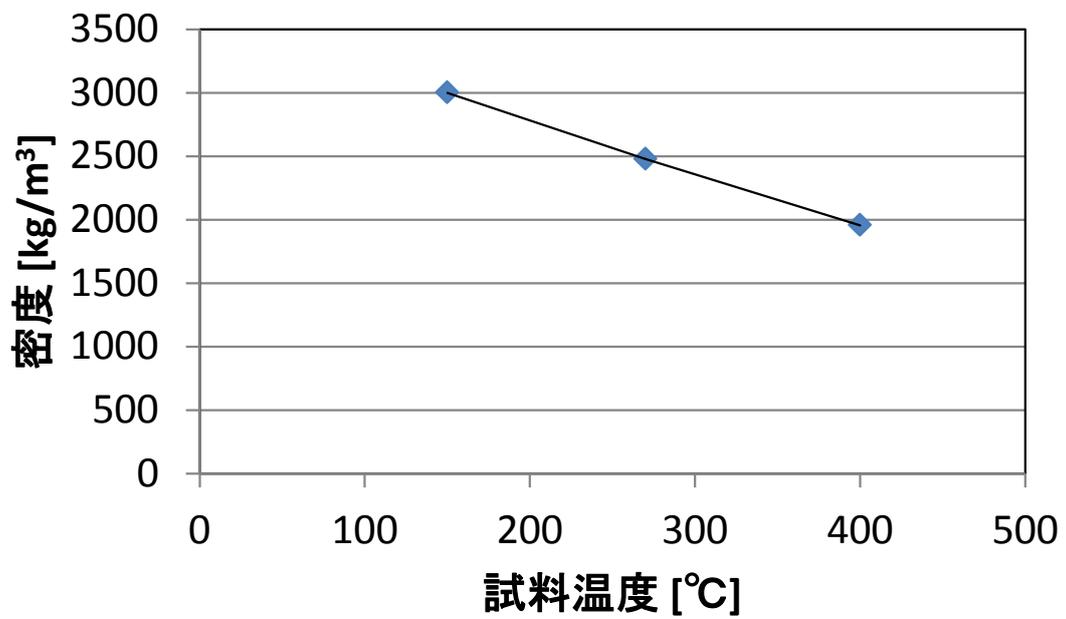


図 7.28 伝熱解析に使用した乾固物の密度

(3) 熱伝導率

温度上昇に伴う空隙の生成を仮定したことから、空隙の無い乾固物の熱伝導率ではなく、空隙の影響を考慮した有効熱伝導率を伝熱解析に使用することにした。その際、発泡金属の連続固体系のモデル¹⁾による計算方法を参考にした。計算式を(7.6)式及び(7.7)式に示す。このモデルでは、有効熱伝導率 λ_e を空隙率 e 、固体の熱伝導率 λ_s 、気体の熱伝導率 λ_g から計算している。 λ_s として平成 29 年度に取得した乾固物の熱伝導率を使用し、空隙部分に空気が存在するものとして空気の熱伝導率を λ_g として使用した。模擬廃液乾固物の熱伝導率を表 7.5 に示す。模擬廃液乾固物の有効熱伝導率の計算率を図 7.29 に示す。この有効熱伝導率を伝熱解析に使用した。

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_s} = A + (1 - A) \frac{\log\{1 - 2B(\lambda_g/\lambda_s - 1)\}}{2B(1 - \lambda_s/\lambda_g)} \quad (7.6)$$

$$A = 2(1 - e)/(2 + e), B = (1 - e)/3 \quad (7.7)$$

表 7.5 模擬廃液乾固物の熱伝導率⁵⁾

試料作製温度[°C]	測定時試料温度[°C]	熱伝導率 k_{av} [W/(m·K)]		
150	80	0.337	0.336	0.340
270	80	0.351	0.351	0.356
400	80	0.327	0.327	0.333

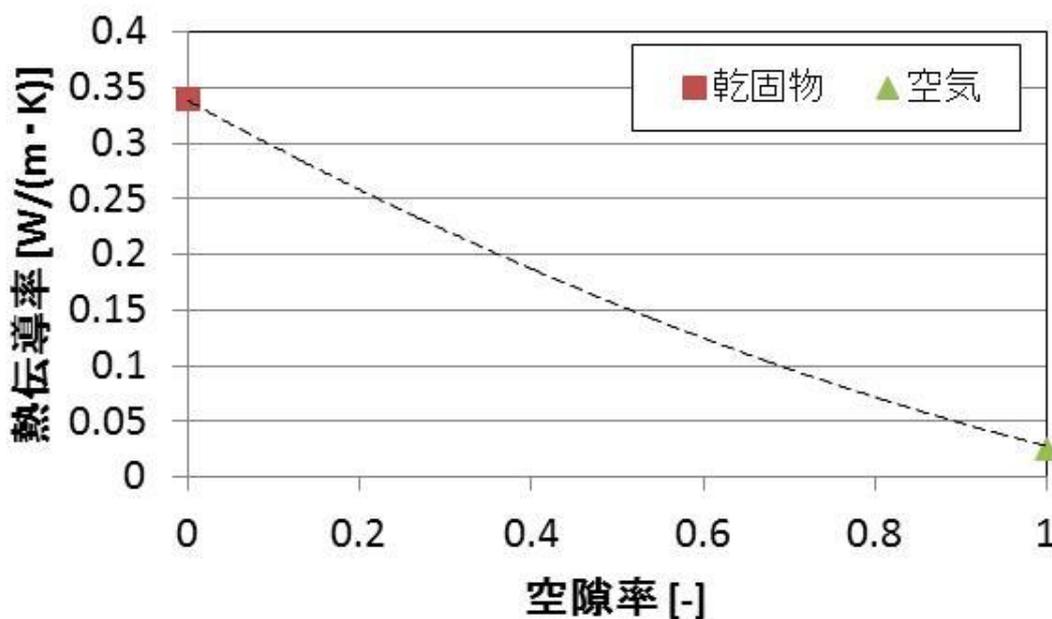


図 7.29 模擬廃液乾固物の有効熱伝導率の計算値

(4) 硝酸塩等の熱分解反応に伴う吸熱量の計算

廃液乾固物には硝酸塩が含まれており、温度上昇に伴い熱分解反応が進行すると予想される。想定される硝酸塩の熱分解反応は吸熱反応であり、崩壊熱の一部がこの反応に消費されると予想される。既往の文献では熱分解反応に伴う NO_x の生成を計算しており¹²⁾、同様の計算手法により熱分解反応に伴う吸熱量を計算し、伝熱解析に導入することにした。

硝酸塩の脱硝反応と反応進行に伴う反応熱は、科学的性質又は脱硝温度域の類似性に基づき、モル比が高く反応速度に係るデータ¹³⁾が利用可能な元素を代表元素とする 12 グループに分類し模擬した。主要化学種の脱硝反応に係る諸量を表 7.6 に示す。また、脱硝反応に係る解析上の仮定は以下のとおりである。

- ・初期温度は 150°C と仮定した。
- ・脱硝反応は 1 次のアレニウス型の反応速度式に基づく。
- ・脱硝反応は完全独立を仮定し、同一分類に属する元素の反応速度は代表元素と同一とした。
- ・脱硝反応の反応速度定数は文献¹³⁾での算出値を用いるが、**Ru**、**Mn** 及び **Zr** など中間生成物の生成により反応が複数段となる元素については簡略的に 1 段で模擬した。
- ・ 150°C を初期温度とするため、分解温度が低い **Pd**、**Fe** は分解済みと仮定した。
- ・**Zr** は **Mo** と ZrMo_2O_7 を生成する⁸⁾と仮定し、 ZrMo_2O_7 生成分の **Zr** を **Zr** 量から差し引いた。

表 7.6 主要化学種の脱硝反応に係る諸量¹²⁾

グループ	元素	吸熱量 ΔH [kJ/mol]	頻度因子 A [s ⁻¹]	活性化エネルギー E_a [kJ/mol]	備考
1	Pd	265.2	2.55E15	139	分解済みと仮定
2	Fe	145.4	6.11E16	154	分解済みと仮定
3	Ru	250	2.0E5	76	
	Rh	355.5	Ru と同じと仮定		
	Cr	214.4	同上		
4	Mn	257.4	3.96E7	87.5	
5	Zr	250	5E18	196	ZrMo ₂ O ₇ 生成による減少量を考慮
6	Te	500	400	70	酸化物を仮定
7	Ce	175	2.59E9	124	
8	Ni	242.1	5E14	158	
9	Gd	256.7	2E11	176	
	Eu	269.5	Gd と同じと仮定		
	Cd	264.5	同上		
10	Nd	190.7	3E6	123	
	La	332.7	Nd と同じと仮定		
	Pr	310.7	同上		
	Sm	273.0	同上		
	Y	205.9	同上		
11	Sr	452.1	1.22E9	205	
	Ba	510.4	Sr と同じと仮定		
12	Cs	366.2	248	120	
	Rb	349.0	Cs と同じと仮定		

7.3.2 鉛直方向 1 次元解析モデル

廃液 120 m³ が直径 7 m の貯槽に保管されているものと仮定した。模擬廃液乾固物作製時には密度 1.25 g/L の模擬廃液 400 mL が 100 g となるので、体積 120 m³ の模擬廃液が乾固した場合、乾固物重量は 3.0×10⁴ kg となる。7.3.1(2)の密度 3.0×10³ kg/m³ から、乾固物体積は 10 m³ と計算された。よって、乾固物高さは 0.26 m となった。廃液の発熱量が 6×10⁵ W であるから、乾固物の発熱密度は 6×10⁴ W/m³ となる。図 7.30 に示すように円盤状

の乾固物を鉛直方向に分割し¹⁴⁾、計算法は陽解法を使用した。各要素での計算式を以下に示す^{15) 16) 17)}。

i = 1 (底面)

$$C_p W \frac{\Delta T}{\Delta t} = \lambda \frac{T_{i+1} - T_i}{(\Delta z/2)} S + Q_{decay} + Qr + Q_{conv_d} \quad (7.8)$$

$$Q_{conv_d} = h_d S (T_a - T_i) \quad (7.9)$$

$$Nu = \frac{h_d D}{\lambda_f} = 0.27 \times (PrGr)^{1/4} = 0.27 \times \left[(D^3 \Delta T) \left(\frac{\rho^2 g \beta C_p}{\mu \lambda} \right)_f \right]^{1/4} \quad (7.10)$$

i = 2 ~ 13

$$C_p W \frac{\Delta T}{\Delta t} = \lambda \frac{T_{i+1} - T_i}{\Delta z} S + \lambda \frac{T_{i-1} - T_i}{\Delta z} S + Q_{decay} + Qr \quad (7.11)$$

i = 14 (上面)

$$C_p W \frac{\Delta T}{\Delta t} = \lambda \frac{T_{i-1} - T_i}{(\Delta z/2)} S + Q_{decay} + Qr + Q_{conv_u} \quad (7.12)$$

$$Q_{conv_u} = h_u S (T_a - T_i) \quad (7.13)$$

$$Nu = \frac{h_u D}{\lambda_f} = 0.15 \times (PrGr)^{1/3} = 0.15 \times \left[(D^3 \Delta T) \left(\frac{\rho^2 g \beta C_p}{\mu \lambda} \right)_f \right]^{1/3} \quad (7.14)$$

空気の場合、

$$\left(\frac{\rho^2 g \beta C_p}{\mu \lambda} \right)_f = \frac{1.45 \times 10^8}{(T_f/273)^{4.59}} \quad (7.15)$$

$$\lambda_f = \frac{1.45 \times 10^8}{(T_f/273)^{4.59}} \quad (7.16)$$

$$T_f = (T_n + T_a)/2 \quad (7.17)$$

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

を示す。

$$Qr_i = \sum_j Qr_{i,j} \quad (7.18)$$

$$Qr_{i,j} = -\Delta H_j \times \frac{dc_{i,j}}{dt} \times V_i \quad (7.19)$$

$$\frac{dc_{i,j}}{dt} = -\kappa_{i,j} \times C_{i,j} = -A_j \times \exp\left(-\frac{E_{aj}}{RT_i}\right) \times C_{i,j} \quad (7.20)$$

A [s⁻¹]: 頻度因子

C [mol/dm³]: 濃度

C_p [J/(kg·K)]: 乾固物熱容量

D [m]: 乾固物直径

E_a [J/mol]: 活性化エネルギー

h_d [W/(m²·K)]: 自然対流熱伝達 (下向き熱面) の熱伝達率

h_u [W/(m²·K)]: 自然対流熱伝達 (上向き熱面) の熱伝達率

Q_{conv_d} [W]: 自然対流熱伝達 (下向き熱面) による熱流量

Q_{conv_u} [W]: 自然対流熱伝達 (上向き熱面) による熱流量

Q_{decay} [W]: 崩壊熱

Q_r [W]: 硝酸塩の熱分解反応の反応熱

R [J/(mol·K)]: 気体定数

S [m²]: 伝熱面積

T [K]: 乾固物温度

T_a [K]: 外界温度

t [s]: 時間

V [m³]: 乾固物体積

W [kg]: 乾固物質量

ΔH [J/mol]: 硝酸塩の熱分解反応の吸熱量

λ [W/(m·K)]: 7.3.1(3)の手法で計算した有効熱伝導率

κ [s⁻¹]: 反応速度定数

添字 f: 境膜における値

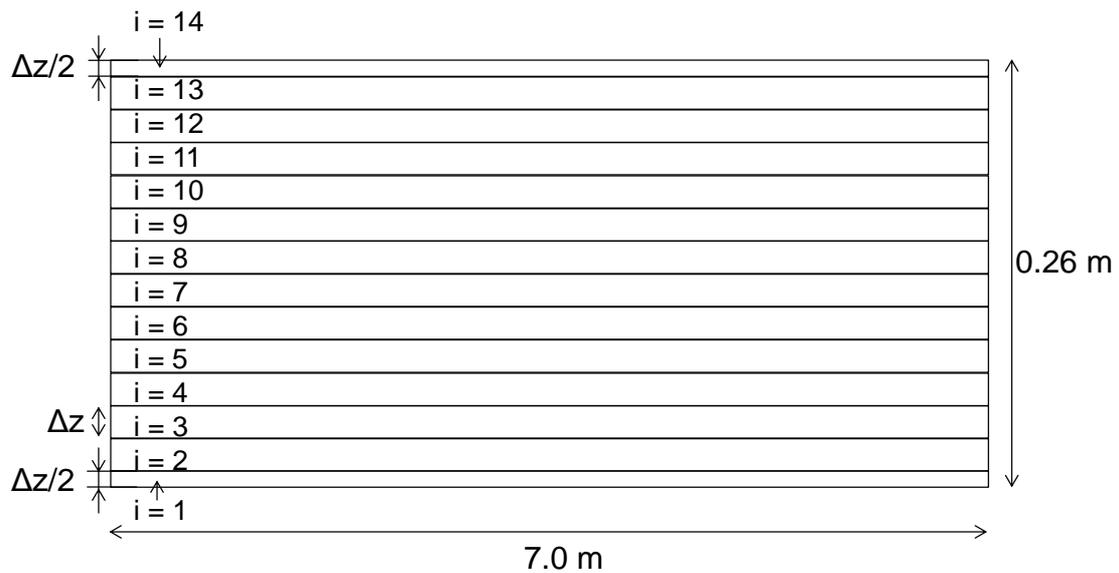


図 7.30 鉛直方向 1 次元解析モデルの概要

7.3.3 解析結果

(1) 断熱条件下での乾固物の温度履歴

7.3.1 の比熱及び重量を使用して断熱条件下での乾固物の温度履歴を計算した。初期温度 T_0 は 150°C 、タイムステップ Δt は 1 s とした。温度上昇分を以下の式から計算した。

$$\Delta T = \frac{q}{c_p(T)W_c(T)} \Delta t \quad (7.21)$$

次に、硝酸塩の熱分解反応を考慮した乾固物温度の計算を行った。比熱と密度は同様とした。初期温度 T_0 は 150°C 、タイムステップ Δt は 1 s とした。反応熱を考慮しない場合の温度履歴及び反応熱を計算した場合の温度履歴を図 7.31 に示す。反応熱により昇温速度が低下する結果が得られた。

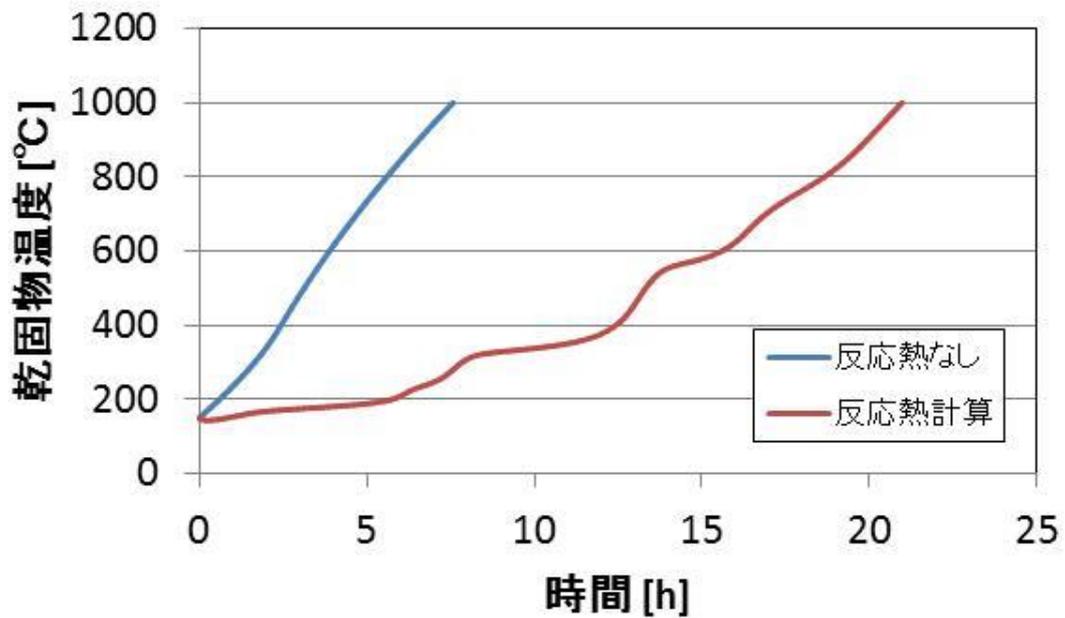


図 7.31 断熱条件での乾固物の温度履歴

(2) 伝熱解析結果

廃液乾固物の温度履歴を図 7.32 に示す。中心 ($i = 7, 8$) ほど温度が高い結果となった。中心部が最も昇温速度が速く、21 時間で 1000°C に到達した。底面と上面で比較すると、上面の温度よりも底面の温度が高く、上向き熱面と下向き熱面の熱伝達率の差異によるものと考えられる。なお、本解析では鉛直方向 0.3 m での温度分布が得られたが、径方向は半径 3.5 m であるから鉛直方向よりもはるかに長く、径方向の温度分布も形成されることが考えられる。

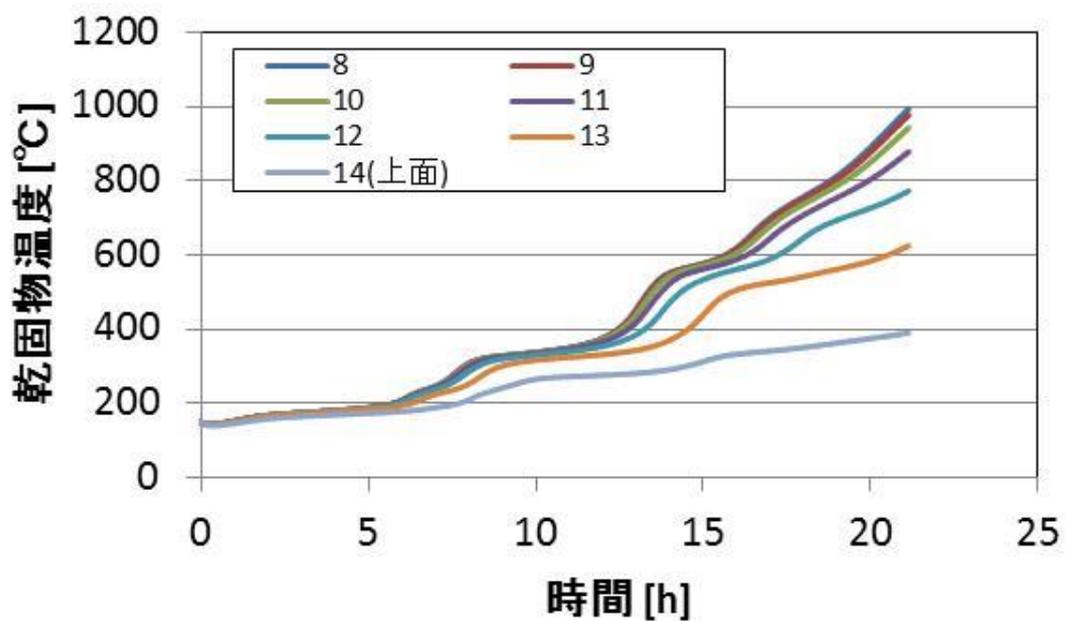
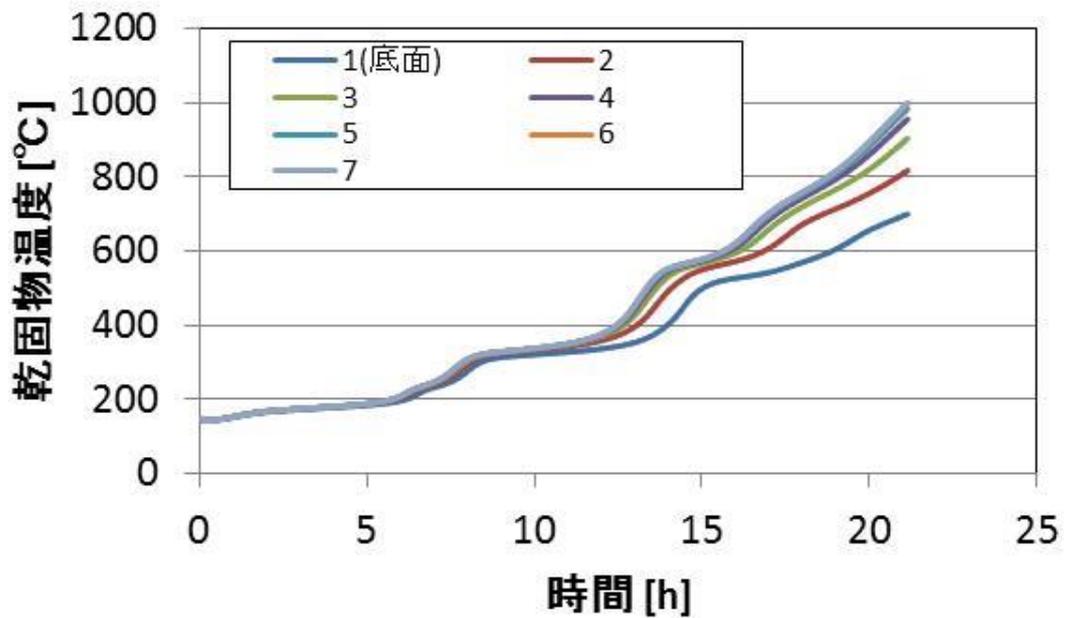


図 7.32 廃液乾固物の温度履歴（鉛直方向 1 次元）

7.4. 本章の総括

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

- ・ Ru の注水中の移行割合は 130℃～150℃で極大値が見られた。乾固段階で温度が高くなるほど注水中における Ru の気相への移行は抑制される結果が得られた。
- ・ 乾固段階（400℃）における Cs 及び Ba の移行割合は、沸騰晩期及び乾固段階（250℃）に比べて増加した。また、注水速度が速いほど移行割合が増加する結果が得られた。

廃液乾固物の鉛直方向 1 次元伝熱解析を行い、以下のことが明らかになった。

- ・ 中心部が最も昇温速度が速く、21 時間で 1000℃に到達する結果が得られた。
- ・ 中心から上面又は底面に近づくほど温度が低下する傾向が見られた。
- ・ 上面の温度よりも底面の温度が高い結果となった。

7.5. 参考文献

- 1) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ，再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書（2014）.
- 2) M. Philippe *et al.*, “Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Storage Tanks”, Proc. 21st DOE/NRC Nucl. Air Clean. Conf. 2 (1990) 831-843. NUREG/CP-116.
- 3) 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).
- 4) 日本原燃，第 194 回核燃料施設等の新規規制基準適合性に係る審査会合 資料 3（2）六ヶ所再処理施設【重大事故対処施設】重大事故等への具体的対処と有効性評価（1／3）（2017）.
- 5) 日本原子力研究開発機構，「平成 29 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」（2018）.
- 6) 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，日本原子力学会誌和文論文誌，**14**, 227-234 (2015).
- 7) 田川 博章，硝酸塩の熱分解，横浜国立大学環境科学研究センター紀要，**14**(1), 41-57 (1987).
- 8) 日本原子力研究開発機構，再処理プロセス・化学ハンドブック 第 2 版，JAEA-Review 2008-037, (2008).
- 9) 吉田 一雄，極低速蒸気流での飛沫同伴率相関式の導出，JAEA-Research 2010-047, (2010).
- 10) 吉田 一雄，再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故における飛沫同伴による移行率の機構論的相関式の導出，日本原子力学会誌和文論文誌，**14**, 40-50 (2015).
- 11) 田中 誠 他，不連続および連続固体系の有効熱伝導率の一推算法，化学工学論文集，**16**, 168-173 (1990).

- 12) 吉田 一雄 他, MELCOR コードを用いた再処理施設の廃液沸騰事象解析, JAEA-Research 2012-026, (2012).
- 13) 天野 祐希 他, 「再処理施設における放射性物質の移行挙動に関する研究 (5)コールド基礎試験(その 2) 熱分解反応速度の計算」日本原子力学会、2012 年秋の大会予稿集 E35 (2012).
- 14) 藤井 哲 他, 伝熱工学の進展 Vol.3, 養賢堂, 1974, 129p.
- 15) 藤根 幸雄 他, アスファルト固化処理施設火災・爆発事故の原因究明試験と環境影響評価, JAERI-Research 99-056, (1999).
- 16) 化学工学会編, 改訂六版化学工学便覧, 丸善, 1999, 363p.
- 17) 武山 斌郎 他, 伝熱工学, 丸善, 1983, 129p.

8. 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 8.1 に専門部会の委員構成を示す。

表 8.1 再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会の委員構成

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

今年度は同専門部会を 3 回開催し、それぞれ以下のような講評を得た。

① 第 10 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 30 年 6 月 26 日 (火) 10:00～12:20
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第 7 会議室
- ・講評：
 - ・ RuO_4 の熱分解反応等の把握に係る試験において、凝縮器を通した場合ではガスの温度が 30、40℃程度になるため、蒸気量はさらに少なくなるのではないかと。
 - ・SMPS を用いたエアロゾル粒径分布計測については再現性の確認が必要ではないかと。
 - ・注水試験において、250、400℃での表面の様子はどうなるのか。どのような物性なのか理解しておく必要はないのか。また、クラック等により水が浸透することがあると思われるがどうなのか。

② 第 11 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 30 年 10 月 29 日（月）10:00～12:30

・場所：原子力機構 東京事務所 第 7 会議室

・講評：

- ・ RuO_4 の吸光度の推移は 0 次反応のように見えるが、1 次反応なのか。吸光度が減少するはじめの部分を見れば、実際が何次反応であろうと 0 次反応として反応速度を出せるのはいか。
- ・ RuO_4 の熱分解反応等の把握に係る試験において、反応管内壁への沈着の効果が無視できるような条件で試験を行うなどを考えた方が良いのではないか。
- ・ 乾固物の温度解析において、密度変化による固体の熱伝導率の変化を考えた方が良いのではないか。焼き締めによる体積の変化が固体部分のみに影響することははっきりと説明すべきである。

③ 第 12 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 30 年 2 月 20 日（水）10:00～12:30

・場所：原子力機構 東京事務所 第 7 会議室

・講評：

- ・ RuO_4 の存在量の低下を表す曲線では誘導段階のようなものが存在するようにも見られる。なにか複数のプロセスが合わさっているとこのようになることも考えられるのではないか。
- ・ RuO_2 エアロゾルの生成に関しては、非常にきれいなデータが出てきており、リーズナブルな結果と考える。
- ・ 共存物質の影響等を踏まえた揮発性 Ru の移行挙動の把握については、加熱容器に仕切りを設けるなどの工夫により、興味深いデータが取得されているものとする。
- ・ 注水試験において飛沫同伴率の考え方を適用して評価しているが、実験条件はこの考え方の適用範囲に入っているか検討すべき。

9. 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収集・蓄積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、RuO₂エアロゾル生成挙動に関する評価、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、亜硝酸の影響を踏まえた揮発性 Ru 化合物の移行挙動を把握する試験、注水時における Ru 等の各元素の移行挙動を把握する試験を実施した。

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

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、蒸発乾固事故中の施設内の移行経路内に存在しうる気相条件として、NO_x (NO、NO₂) を含んだ硝酸含有水蒸気を採用し、気体状 RuO₄ の化学形変化挙動を評価した。試験結果として、以下の知見が得られた。

- ・ 0.1~1 当量の HNO₃ にも RuO₄ を気相中で安定化する効果が認められた。
- ・ NO₂ にも、HNO₃ よりも弱いですが、RuO₄ を気相中で安定化する効果が認められた。
- ・ このことは、従来提唱されてきた RuO₄ 分解産物の再酸化による安定化効果よりも、系が酸化雰囲気であることが RuO₄ の安定に重要であることを示唆している。
- ・ NO が共存する場合にも、微弱ながら RuO₄ の安定化効果が観測された。しかしながら化学当量と効果の相関は無く、HNO₃ や NO₂ とは異なる安定化機構があることが示唆される。しかしながら、平成 29 年度に実施された NO_x 発生量評価試験の結果から、NO の生成量は微量であり、実事象の中では支配的な影響は無いものと考察される。
- ・ 温度が低い場合、RuO₄ の分解速度が遅くなる傾向が観測された。ある温度までは概ね一定の分解速度を示し、それよりも高い場合には急速に分解が進む傾向が見られた。

② 気体状 Ru 化合物由来 Ru エアロゾルの生成挙動に関する評価手法の検討 (3 章参照)

蒸発乾固事故の際に想定される Ru の移行挙動のうち、ガス状 Ru に由来するエアロゾルの生成について、滞留時間と温度をパラメータとし、その生成挙動を評価した。その結果、観測された Ru エアロゾルは供給した気体状 RuO₄ の 3.5~30% 程度であった。SMPS 分析においては、エアロゾルの滞留時間の増大が粒子径の増大に寄与する結果が得られた。また、凝縮が発生しうる比較的低温の温度条件（ただし本研究では水蒸気凝縮は発生させず、ある程度の湿度を持った空気を雰囲気ガスとして使用）であってもエアロゾルが形成され、その粒子径は高温の場合と比較して小さい傾向が見られた。本研究は、気体状 Ru から Ru 由来のエアロゾルが形成する反応について、初めて系統的な分析を試みたものであり、蒸発乾固事故の際に想定される Ru の移行挙動を評価する上で有用な技術的知見が得られたものと考えられる。

③ 硝酸含有水蒸気の蒸気凝縮および NO_x が気体状 Ru の移行挙動に与える影響 (4 章参照)

気液の接触面積を一定として気体状 Ru の液相への移行速度を評価可能な試験装置である「Ru 気液接触試験装置」と、気体状 RuO₄、NO₂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」を用いて、気体状 RuO₄の液相への移行挙動を評価した。試験結果から、液相中の HNO₃が RuO₄の液相への移行を促進するとともに、HNO₂もまた RuO₄の液相への移行を大きく促進することが示された。Ru 気相部移行試験においては、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、化学形を変化させない溶解が主な移行の駆動力では無く、化学吸収が主なものであることが示された。蒸発乾固事故時に蒸気凝縮により凝縮液が生成した場合、その中には廃液中の硝酸および硝酸塩の加熱によって生じる NO₂に由来する HNO₂が含まれるものと想定される。このことから、蒸気凝縮が想定される系においては NO₂の移行挙動が Ru の移行挙動に大きく影響しうることが分かる。

④ 硝酸-水混合蒸気の凝縮時での気体状 Ru の移行挙動に及ぼす NO_xの影響解明に係る実験のデータ整理 (5章参照)

平成 28～30 年度に実施された Ru 気相部移行試験を対象に熱流動解析及びそれを境界条件とする化学挙動解析を実施し、得られた情報を基に気体状 Ru の凝縮水への移行に係るデータを整理した。気液各相の HNO₂等の濃度との相関に着目した実験データの分析を行い、Ru の凝縮水への移行は、凝縮水発生速度、凝縮水中の HNO₂濃度、及び気相部流速に依存することを明らかにした。また、HNO₂濃度に対する Ru 移行速度の相関と Ru 気液接触試験結果との比較より両者の整合性を確認した。

⑤ 高レベル濃縮廃液(模擬廃液)中の共存物質の影響等を踏まえた揮発性 Ru の移行挙動の把握(6章参照)

模擬廃液に亜硝酸を添加することによる Ru、Cs 及び NO_xの移行挙動への影響を確認するための試験を実施した。模擬廃液に亜硝酸を添加することにより、加熱中に気相へ移行するガス状 Ru の発生を遅延、減少する結果が得られた。加えて、模擬廃液に亜硝酸ナトリウムを添加することにより、硝酸濃度を減少させる効果があるという結果も得られた。これは添加により高濃度となった亜硝酸が硝酸と反応することで分解 (NO_xとなり気相へ移行する) するためと考えられ、この反応により局所的なミストが発生し、飛沫同伴量が増加することを示唆する結果が得られた。これは、事故対策における放射性 Ru の環境への放出を評価するうえで有効な知見であると考えられる。

⑥ 高レベル濃縮廃液 (模擬廃液) への注水時における放射性物質の移行挙動の把握 (7章参照)

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注水時において Ru 等元素が気相へ移行する割合を把握するため、注水時期、注水速度及び注水量をパラメータとした

注水試験を行った。Ru の注水中の移行割合は 130～150℃で最大となり、乾固段階では温度が高くなるほど、また注水速度が速くなるほど小さくなることが明らかになった。非揮発性元素のうち、Nd の注水中の移行割合は水に不溶の酸化物を生成する温度において注水中の移行割合が低下する結果が得られた。一方、Cs 及び Ba は乾固段階において注水した場合に気相への移行割合が増加する可能性が示唆される結果を得た。

また、平成 29 年度に取得した比熱、熱伝導率及び密度を使用し、硝酸塩の熱分解反応に伴う吸熱も考慮した 1 次元鉛直方向モデルで模擬廃液乾固物の温度分布を評価した。中心が最も昇温速度が速い結果が得られた。また、乾固物底面より上面の方が昇温速度が遅い結果となった。