

令和 5 年度原子力規制庁委託成果報告書

再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等

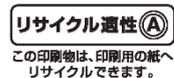
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

令和 6 年 3 月

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

本報告書に関する問合せは、原子力規制庁までお願いします。

この印刷物は再生紙を使用しています



## 目次

目次	i
表リスト	v
図リスト	vii
1. まえがき	1-1
1.1 委託事業の目的	1-1
1.2 委託事業の内容	1-1
1.3 参考文献	1-2
2. 亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果の把握	2-1
2.1 概要	2-1
2.2 幅広い溶液・加熱条件下での Ru の気相移行抑制効果の確認	2-2
2.2.1 概要	2-2
2.2.2 試験	2-2
2.2.2.1 試験条件	2-2
2.2.2.2 試験装置	2-4
2.2.2.3 試験方法	2-7
2.2.2.4 分析方法	2-8
2.2.3 結果と考察	2-9
2.3 実廃液中での亜硝酸減少挙動の評価	2-17
2.3.1 概要	2-17
2.3.2 試験	2-18
2.3.2.1 試験条件	2-18
2.3.2.2 試験装置	2-19
2.3.2.3 試験方法	2-20
2.3.2.4 分析方法	2-21
2.3.3 結果と考察	2-22
2.4 実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価	2-27
2.4.1 概要	2-27
2.4.2 試験	2-27
2.4.2.1 試験条件	2-27
2.4.2.2 試験装置	2-29
2.4.2.3 試験方法	2-29
2.4.2.4 分析方法	2-30
2.4.3 結果と考察	2-31

2.5 本章の総括	2-41
2.6 参考文献	2-42
3. 気相中での Ru の移行挙動の把握：硝酸および NO <sub>x</sub> 雰囲気下でのガス状 Ru 化合物の分解・沈着挙動の把握	
3.1 概要	3-1
3.2 試験	3-2
3.2.1 試験装置	3-2
3.2.2 試験条件	3-3
3.2.3 試験方法	3-5
3.2.4 試験データの解析方法	3-5
3.3 結果	3-5
3.3.1 硝酸蒸気存在下での RuO <sub>4</sub> のホウケイ酸ガラスへの沈着挙動(B_130 試験)	3-5
3.3.2 乾燥空気下での RuO <sub>4</sub> のホウケイ酸ガラスへの沈着挙動(B_40 試験)	3-9
3.3.3 硝酸蒸気存在下での RuO <sub>4</sub> の SUS304 への沈着挙動(S_130 試験)	3-11
3.3.4 乾燥空気下での RuO <sub>4</sub> の SUS304 への沈着挙動(S_40 試験)	3-15
3.3.5 硝酸蒸気存在下での RuO <sub>4</sub> のエポキシ塗料への沈着挙動(P_130 試験)	3-17
3.3.6 乾燥空気下での RuO <sub>4</sub> のエポキシ塗料への沈着挙動(P_40 試験)	3-21
3.4 考察	3-24
3.4.1 試験結果の比較と各材料に対する RuO <sub>4</sub> の沈着挙動の違い	3-24
3.4.2 先行研究との結果比較	3-25
3.5 結言	3-26
3.6 参考文献	3-26
4. 気相中での Ru の移行挙動の把握：気体状 Ru の液相移行モデルの適応範囲および妥当性の検証	
4.1 概要	4-1
4.2 試験	4-1
4.2.1 試験装置	4-1
4.2.2 試験条件	4-4
4.2.3 試験方法	4-6
4.2.4 試験データの整理方法 RuO <sub>4</sub> の HNO <sub>2</sub> 水溶液への反応吸収のモデル化	4-6
4.2.4.1 RuO <sub>4</sub> の水への溶解速度の評価と検量線の取得 (モデル A)	4-6
4.2.4.2 二重境膜説による RuO <sub>4</sub> の HNO <sub>2</sub> 水溶液への反応吸収の理論的解釈 (モデル B)	4-8
4.2.4.3 迅速擬一次反応によるガス吸収モデルの本研究への適用性の検討 (モデル B)	4-10

4.2.4.3.1	量論係数	4-10
4.2.4.3.2	反応係数	4-10
4.2.4.3.3	八田数	4-10
4.2.4.3.4	気液単位接触面積あたりの吸収速度 $N$ の式(4-5)の成立条件の検証	4-12
4.2.4.3.5	様々な液相へのガス吸収モデルに対する $Ru$ 液相移行の適応の検討	4-12
4.2.4.4	迅速擬一次反応モデルによるモデル化と値を取得すべきパラメータ (モデル B)	4-13
4.2.4.4.1	ヘンリー定数 $H$	4-13
4.2.4.4.2	気相物質移動係数 $k_G$	4-14
4.2.4.4.3	反応速度定数 $k_2$	4-14
4.2.4.4.4	$RuO_4$ の液相拡散係数 $D_{RuO_4}$	4-15
4.2.5	予測値の計算	4-16
4.2.6	試験データの整理方法	4-16
4.3	結果	4-17
4.3.1	水を吸収液とした試験(R5-55-W-2-1)	4-17
4.3.2	硝酸・亜硝酸水溶液を吸収液とした試験(R5-55-100-2-1)	4-18
4.3.3	硝酸・亜硝酸水溶液を吸収液とした試験(R5-55-100-1.75-1)	4-20
4.3.4	硝酸・亜硝酸水溶液を吸収液とした試験(R5-55-100-1.5-1)	4-21
4.4	考察	4-23
4.4.1	試験結果の整理	4-23
4.4.2	ガス吸収モデルの検証	4-23
4.4.3	モデル式 A の修正および修正予測値と実測値の比較	4-24
4.4.4	モデル式 B の修正および修正予測値と実測値の比較	4-26
4.4.5	修正モデル A・B を用いた LPF 予測値と実測値の比較検証	4-27
4.5	結言	4-27
4.6	参考文献	4-29
5.	Cs 等の準揮発性物質の移行挙動の把握	5-1
5.1	概要	5-1
5.2	Cs 化合物等の移行挙動の把握	5-1
5.2.1	概要	5-1
5.2.2	試料	5-2
5.2.3	試験装置	5-3
5.2.4	試験方法	5-4
5.2.5	試験条件	5-5
5.2.6	試験結果および考察	5-5
5.3	乾固物温度解析モデルの整備	5-17

5.3.1 概要	5-17
5.3.2 既往の解析モデル	5-17
5.3.3 NO <sub>x</sub> 発生モデルの導入	5-20
5.3.4 Cs等発生速度モデルの導入	5-20
5.3.5 試解析	5-21
5.4 本章の総括	5-24
5.5 参考文献	5-25
6. 外部専門家のレビュー	6-1

## 表リスト

表 2.1	使用した模擬廃液の組成 .....	2-3
表 2.2	試験条件一覧 (R5-Ru1~3) .....	2-3
表 2.3	硝酸および NaNO <sub>2</sub> 水溶液の添加条件 .....	2-8
表 2.4	各試験における蒸気移行速度から計算した加熱密度 .....	2-9
表 2.5	コンデンサー下流のガス吸収液の Ru .....	2-16
表 2.6	試験条件一覧 (R5-De1~5) .....	2-18
表 2.7	給液ラインから添加する水溶液 .....	2-21
表 2.8	サンプリングのタイミングと回数 (R5-De1~5) .....	2-21
表 2.9	各試験の加熱条件一覧 .....	2-23
表 2.10	試験条件一覧 (R5-Ir1~8) .....	2-28
表 2.11	試験条件一覧 (R5-Ir9~11) .....	2-28
表 2.12	クロム線量計での吸収線量率 .....	2-32
表 2.13	照射試験結果データシート (R5-Ir1~4) .....	2-33
表 2.14	照射試験結果データシート (R5-Ir5~11) .....	2-34
表 2.15	照射試験結果データシート (R4 年度実施試験 Ir1~4) .....	2-35
表 3.1	Ru 沈着試験(R5)条件一覧 .....	3-4
表 3.2	B_130 試験結果 .....	3-9
表 3.3	B_40 試験結果 .....	3-11
表 3.4	S_130 試験結果 .....	3-14
表 3.5	S_40 試験結果 .....	3-16
表 3.6	P_130 試験結果 .....	3-20
表 3.7	P_40 試験結果 .....	3-23
表 3.8	試験結果における Ru 沈着速度の比較 .....	3-25
表 3.9	先行研究との結果比較 (SUS) .....	3-25
表 3.10	先行研究との結果比較 (ペイント材) .....	3-25
表 4.1	反応管の諸元 .....	4-3
表 4.2	試験条件一覧 .....	4-5
表 4.3	$\gamma$ と $\gamma/\tanh(\gamma)$ の関係 .....	4-11
表 4.4	液相へのガス吸収モデルに対する Ru 液相移行の適応の検討 .....	4-12
表 4.5	迅速擬一次反応モデルの式を用いて $N$ を計算する際に値を取得すべき パラメータ .....	4-13
表 4.6	LPF 等予測値の計算結果 .....	4-16
表 4.7	R5-55-W-2-1 試験条件および回収 Ru 測定値 .....	4-17
表 4.8	R5-55-W-2-1 試験結果 .....	4-18
表 4.9	R5-55-100-2-1 試験条件および回収 Ru 測定値 .....	4-19

表 4.10	R5-55-100-2-1 試験結果	4-19
表 4.11	R5-55-100-1.75-1 試験条件および回収 Ru 測定値	4-20
表 4.12	R5-55-100-1.75-1 試験結果	4-21
表 4.13	R5-55-100-1.5-1 試験条件および回収 Ru 測定値	4-22
表 4.14	R5-55-100-1.5-1 試験結果	4-22
表 4.15	試験結果における LPF の予測値と実測値の比較	4-23
表 4.16	モデル A および修正モデル A による R5-55-W-2-1 の LPF 予測値の比較	4-25
表 4.17	LPF 予測値・修正予測値・実測値の比較 (R5-55-W-2-1)	4-25
表 4.18	モデル B および修正モデル B による LPF 予測値の比較 (硝酸・亜硝酸系)	4-26
表 4.19	LPF 予測値・修正予測値・実測値の比較 (硝酸・亜硝酸系)	4-27
表 5.1	Re 添加模擬廃液の組成	5-2
表 5.2	Cs 化合物等移行挙動試験の試験条件	5-5
表 5.3	Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-1、温度一定区間 400°C、滞留時間 60 s)	5-6
表 5.4	Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-2、温度一定区間 300°C、滞留時間 60 s)	5-6
表 5.5	Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-3、温度一定区間 200°C、滞留時間 60 s)	5-7
表 5.6	Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-4、温度一定区間 100°C、滞留時間 60 s)	5-7
表 5.7	Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-5、温度一定区間 350°C、滞留時間 10 s)	5-7
表 5.8	Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-6、温度一定区間 350°C、滞留時間 20 s)	5-8
表 5.9	Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-7、温度一定区間 350°C、滞留時間 40 s)	5-8
表 5.10	Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-8、温度一定区間 350°C、滞留時間 60 s)	5-8
表 6.1	再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会の委員構成	6-1

## 図リスト

図 2.1	亜硝酸添加試験装置の概略図	2-5
図 2.2	使用した加熱容器の写真	2-5
図 2.3	装置外観 (恒温器内)	2-6
図 2.4	装置外観 (ガス捕集部)	2-6
図 2.5	試験溶液の液温の温度履歴	2-10
図 2.6	各サンプリングにおける凝縮液の液量	2-10
図 2.7	試験溶液中の硝酸濃度 (R5-Ru1)	2-11
図 2.8	試験溶液中の硝酸、亜硝酸イオン濃度 (R5-Ru2)	2-12
図 2.9	試験溶液中の硝酸、亜硝酸イオン濃度 (R5-Ru3)	2-12
図 2.10	試験溶液中の Ru、Cs 濃度 (R5-Ru1~3)	2-12
図 2.11	凝縮液中の Ru および Cs 濃度 (R5-Ru1)	2-14
図 2.12	凝縮液中の Ru および Cs 濃度 (R5-Ru2)	2-14
図 2.13	凝縮液中の Ru および Cs 濃度 (R5-Ru3)	2-14
図 2.14	凝縮液に移行した Ru の積算量 (R5-Ru1)	2-15
図 2.15	凝縮液に移行した Ru の積算量 (R5-Ru2)	2-15
図 2.16	凝縮液に移行した Ru の積算量 (R5-Ru3)	2-15
図 2.17	溶液沸騰時における熱収支のイメージ	2-19
図 2.18	試験装置の概略図	2-20
図 2.19	試料溶液の温度履歴	2-24
図 2.20	試料溶液からの蒸気発生速度	2-24
図 2.21	試料溶液中の硝酸濃度	2-24
図 2.22	試料溶液中の Ru、Cs 濃度	2-25
図 2.23	試料溶液中の亜硝酸イオン濃度	2-26
図 2.24	試料溶液中の亜硝酸イオン濃度 (減少速度評価)	2-26
図 2.25	Co-60 ガンマ線照射装置の概略図	2-29
図 2.26	照射体系の概略 (上から見た図)	2-30
図 2.27	照射による亜硝酸イオン濃度の増加分 (濃縮割合 1/2 倍)	2-36
図 2.28	照射による亜硝酸イオン濃度の増加分 (濃縮割合 1 倍)	2-36
図 2.29	照射による亜硝酸イオン濃度の増加分 (濃縮割合 2 倍)	2-37
図 2.30	照射による亜硝酸イオン濃度の増加分 (濃縮割合 3 倍)	2-37
図 2.31	照射による亜硝酸イオンの見かけの G 値 (濃縮割合 1/2 倍)	2-38
図 2.32	照射による亜硝酸イオンの見かけの G 値 (濃縮割合 1 倍)	2-38
図 2.33	照射による亜硝酸イオンの見かけの G 値 (濃縮割合 2 倍)	2-39
図 2.34	照射による亜硝酸イオンの見かけの G 値 (濃縮割合 3 倍)	2-39
図 2.35	照射による亜硝酸イオン増加への初期亜硝酸イオン濃度の影響	2-40

図 2.36	照射による亜硝酸イオン増加への初期亜硝酸イオン濃度の影響 (表示範囲変更) .....	2-40
図 3.1	Ru 沈着試験装置の概略図 .....	3-2
図 3.2	Ru 沈着試験装置の概略図 (材料検体: SUS304) .....	3-4
図 3.3	Ru 沈着試験装置の概略図 (材料検体: エポキシ塗料) .....	3-4
図 3.4	B_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果 (0 min) .....	3-6
図 3.5	B_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果 (10 min) .....	3-7
図 3.6	B_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果 (20 min) .....	3-7
図 3.7	B_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果 (30 min) .....	3-8
図 3.8	B_130 試験における RuO <sub>4</sub> 残存率の経時変化 .....	3-8
図 3.9	B_40 試験における UV 吸収スペクトルの経時変化 .....	3-10
図 3.10	B_40 試験における RuO <sub>4</sub> 残存率の経時変化 .....	3-10
図 3.11	S_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(0 s) ..	3-12
図 3.12	S_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果 (200 s) .....	3-12
図 3.13	S_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果 (400 s) .....	3-13
図 3.14	S_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果 (800 s) .....	3-13
図 3.15	S_130 試験における RuO <sub>4</sub> 残存率の経時変化 .....	3-14
図 3.16	S_40 試験における UV 吸収スペクトルの経時変化 .....	3-15
図 3.17	S_40 試験における RuO <sub>4</sub> 残存率の経時変化 .....	3-16
図 3.18	P_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(0 s) ..	3-17
図 3.19	P_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果 (300 s) .....	3-18
図 3.20	P_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果 (600 s) .....	3-18
図 3.21	P_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果 (900 s) .....	3-19
図 3.22	P_130 試験における RuO <sub>4</sub> 残存率の経時変化 .....	3-19
図 3.23	P_130 試験における未試験材料検体と試験後材料検体の外観比較 .....	3-20
図 3.24	P_40 試験における UV 吸収スペクトルの経時変化 .....	3-21
図 3.25	P_40 試験における RuO <sub>4</sub> 残存率の経時変化 .....	3-22

図 3.26	P_40 試験における未試験材料検体と試験後材料検体の外観比較	3-22
図 3.27	P_40 試験における試験後材料検体の表/裏面の外観比較	3-23
図 3.28	各実験における RuO <sub>4</sub> 残存率の経時変化の比較	3-24
図 4.1	試験装置の概略図	4-2
図 4.2	反応管の概略図	4-3
図 4.3	水を吸収液とした際の温度と液相物質移動係数の関係	4-6
図 4.4	迅速擬一次反応を伴う反応吸収の濃度分布 (二重境膜説)	4-8
図 4.5	物質移動係数と攪拌速度の関係	4-9
図 4.6	物質移動係数と吸収液流速の関係	4-9
図 4.7	$\gamma$ と $\gamma/\tanh(\gamma)$ の関係	4-11
図 4.8	LPF 予測値と実測値の比較	4-24
図 4.9	吸収液を水とした場合の Ru 液相物質移動係数と温度の関係	4-24
図 4.10	LPF の修正予測値と実測値の比較	4-27
図 4.11	蒸発乾固事故における気体状 Ru の移行経路と本研究の関係	4-28
図 5.1	Cs 化合物等移行挙動試験装置の概要図	5-3
図 5.2	Cs 化合物等移行挙動試験装置の写真	5-4
図 5.3	石英管内の配置図	5-4
図 5.4	各元素の分布 (Cs-1、温度一定区間 400°C、滞留時間 60 s)	5-10
図 5.5	各元素の分布 (Cs-2、温度一定区間 300°C、滞留時間 60 s)	5-10
図 5.6	各元素の分布 (Cs-3、温度一定区間 200°C、滞留時間 60 s)	5-11
図 5.7	各元素の分布 (Cs-4、温度一定区間 100°C、滞留時間 60 s)	5-11
図 5.8	各元素の分布 (Cs-5、温度一定区間 350°C、滞留時間 10 s)	5-12
図 5.9	各元素の分布 (Cs-6、温度一定区間 350°C、滞留時間 20 s)	5-12
図 5.10	各元素の分布 (Cs-7、温度一定区間 350°C、滞留時間 40 s)	5-13
図 5.11	各元素の分布 (Cs-8、温度一定区間 350°C、滞留時間 60 s)	5-13
図 5.12	LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 400°C)	5-14
図 5.13	LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 350°C)	5-14
図 5.14	LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 300°C)	5-15
図 5.15	LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 200°C)	5-15
図 5.16	LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 100°C)	5-16
図 5.17	解析モデル体系の概要図	5-17
図 5.18	乾固物および乾固物近傍の貯槽の概要	5-18
図 5.19	Re 添加模擬乾固物の重量減少速度	5-21
図 5.20	考慮する伝熱機構の概要	5-22
図 5.21	中心 ( $r = 0$ ) における温度の経時変化	5-23
図 5.22	NO <sub>2</sub> 発生速度の経時変化	5-24
図 5.23	CsReO <sub>4</sub> および RbReO <sub>4</sub> の放出速度の経時変化	5-24

## 1. まえがき

本事業報告書は、「令和5年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等）事業」の成果をまとめたものである。

### 1.1 委託事業の目的

本事業では、使用済燃料の再処理の事業に関する規則において重大事故（設計上定める条件より厳しい条件の下において発生する事故）の一つとして取り上げられている「液体状の放射性廃棄物を冷却する機能が喪失した場合に発生する蒸発乾固」を対象に、既往の研究成果<sup>1-1-⑧</sup>を踏まえ、高レベル濃縮廃液に関する蒸発乾固時の事象進展段階に応じた試験・解析データを取得し、事象進展およびそれに伴う放射性物質の移行挙動を明確にするための科学的・技術的知見を収集・蓄積することを目的とした。

### 1.2 委託事業の内容

#### (1) 亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果の把握（2章）

既往の研究<sup>1-2-⑥</sup>では亜硝酸濃度および加熱条件をパラメータとした試験を行い、亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果を確認した。一方で、実施設での蒸発乾固の事象進展を想定した場合、濃縮や注水に伴う廃液中の硝酸、金属イオンおよび亜硝酸の濃度の変動が想定されることから、廃液状態を考慮した、亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果および実廃液中での亜硝酸濃度の変動挙動を把握する必要がある。

そこで、令和3年度および令和4年度に確認した試験方法<sup>1-7, 1-8</sup>（加熱溶液中の硝酸、金属イオンおよび亜硝酸の濃度を管理する Ru 移行挙動試験装置および実廃液中での亜硝酸生成挙動を把握する放射線照射装置を用いた試験）を踏まえ、上述した Ru の気相移行抑制効果および実廃液中での亜硝酸濃度の挙動を把握するための試験を実施した。

#### (2) 気相中での Ru の移行挙動の把握（3～4章）

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

そこで、令和3年度および令和4年度に確認した試験方法<sup>1-7, 1-8</sup>（上述した気相条件を扱える Ru 沈着試験装置および Ru 気液接触試験装置を用いた試験）を踏まえ、気相中での Ru の移行挙

動および凝縮液への化学吸収効果を把握するための試験を実施した。また、Ru の移行挙動に影響すると考えられるパラメータに着目して効果を分析し、必要に応じて解析を実施した。

### (3) Cs 等の準揮発性物質の移行挙動の把握 (5 章)

既往の研究<sup>1-1-6)</sup>では準揮発性物質の移行挙動として、主に沸騰晩期段階から急激な気相移行が想定される揮発性 Ru に関する科学的・技術的知見を収集・蓄積した。一方で、仮に蒸発乾固事象が進展して「乾固後の温度上昇段階」まで達した場合には、Cs 化合物等が揮発し、気相へ移行する可能性が考えられることから、より高温条件下における、Cs 化合物等の移行挙動および実廃液の乾固物で想定される熱的挙動を把握する必要がある。

そこで、令和 3 年度および令和 4 年度に確認した試験方法<sup>1-7,1-8)</sup> (温度管理がそれぞれ可能な Cs 化合物等の揮発部と沈着部で構成した試験装置を用いた試験) を踏まえ、上述した Cs 化合物等の移行挙動を把握するための試験を実施した。また、乾固物の熱的挙動を把握するために、既往の研究における解析モデルを改良し、予備解析を実施した。

## 1.3 参考文献

- 1-1) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ,「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書」(2014).
- 1-2) 日本原子力研究開発機構,「平成 27 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2016).
- 1-3) 日本原子力研究開発機構,「平成 28 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2017).
- 1-4) 日本原子力研究開発機構,「平成 29 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2018).
- 1-5) 日本原子力研究開発機構,「平成 30 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2019).
- 1-6) 日本原子力研究開発機構,「平成 31 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2020).
- 1-7) 日本原子力研究開発機構,「令和 3 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2022).
- 1-8) 日本原子力研究開発機構,「令和 4 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2023).

## 2. 亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果の把握

### 2.1. 概要

高レベル廃液等を貯留する貯槽等の「冷却機能喪失」による「蒸発乾固事象」は再処理施設の重大事故の一つである。その環境被曝上の評価において重要な現象の一つとして、沸騰に伴う高レベル廃液等からの Ru の揮発が考えられている。既往の研究<sup>2-1)</sup>により、非放射性である模擬廃液では廃液の沸騰とほぼ同時に Ru の揮発が始まるが、放射線物質を含む廃液では一定期間ないし一定条件に至るまで Ru の揮発が生じないと示唆される結果が得られている。また、フランス原子力庁 (CEA) の実廃液を用いた研究<sup>2-2)</sup>でも同様の傾向が見られ、一定条件 (温度: 約 120°C、硝酸濃度: 約 6N) に至るまで Ru の揮発が確認されないことが報告されている。廃液が放射性であるかどうかによる Ru が揮発する挙動の差は、硝酸の放射線分解により生成する亜硝酸イオン (以下、「NO<sub>2</sub><sup>-</sup>」) の効果が原因であると考えられた。

既往の研究<sup>2-3-6)</sup>では NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度および加熱条件をパラメータとした沸騰した模擬廃液からの揮発性 Ru の移行量を測定する試験を行い、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>による Ru の気相移行抑制効果を確認した。一方で、実施設での蒸発乾固の事象進展を想定した場合、濃縮や注水に伴う廃液中の硝酸および金属イオン濃度の変動が想定されることから、硝酸および金属イオン濃度をパラメータとした Ru の気相移行抑制効果を確認する必要がある。そのため、既往の研究で設定した条件<sup>2-3)</sup>よりも幅広い硝酸および金属イオン濃度条件や廃液温度・加熱密度条件等を設定し試験を実施することで、廃液中の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>による Ru の気相移行抑制効果を定量的に確認すること (以下、「幅広い溶液・加熱条件下での Ru の気相移行抑制効果の確認」という。) が重要であると考えられる (2.2 で実施)。

また、実廃液を想定した場合、亜硝酸イオンは生成反応と分解反応が競合していると考えられることから、実廃液中での亜硝酸イオン濃度の挙動を把握する必要がある。ただし、生成と分解を同時に評価することは難しいことから、亜硝酸イオンの放射線分解による生成挙動を評価すること (以下、「実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価」という。) (2.3 で実施) および、沸騰条件下における亜硝酸イオンの分解挙動を評価すること (以下、「実廃液中での亜硝酸減少速度の評価」という。) (2.4 で実施) についてそれぞれ試験を実施し、モデル化することが必要となると考えられる。

2章では、令和3年度および令和4年度に確認した試験方法<sup>2-5,6)</sup> (加熱溶液中の硝酸、金属イオンおよび亜硝酸の濃度を管理する Ru 移行挙動試験装置および実廃液中での亜硝酸生成挙動を把握する放射線照射装置を用いた試験) を踏まえ、上述した Ru の気相移行抑制効果の確認および実廃液中での亜硝酸イオン濃度の挙動を把握するための試験を実施する。

## 2.2. 幅広い溶液・加熱条件下での Ru の気相移行抑制効果の確認

### 2.2.1. 概要

令和 4 年度までの試験<sup>2-5,6)</sup>では、幅広い溶液条件下での Ru の気相移行抑制効果を確認するために必要な試験条件を検討し、検討した条件下での試験を実施した。廃液が濃縮する条件を想定した試験を実施するため、模擬廃液を加熱濃縮した溶液（以下、「濃縮模擬廃液」という）を硝酸水溶液で希釈することにより調製した溶液試料（以下、「試験溶液」という）を用いた試験を実施した。試験溶液の模擬廃液に対する金属イオン濃度の割合（以下、「濃縮割合」という）を 2 倍および 3 倍の条件として実施した結果、一部で従来と同様の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度が高くなることで移行する揮発性 Ru 量が減少する傾向が見られたが、多量に硝酸および亜硝酸ナトリウム (NaNO<sub>2</sub>) を添加した条件では逆に移行する揮発性 Ru 量が増加する傾向が見られた。これは、溶液の条件（金属イオン、硝酸、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度）を維持するために高濃度の硝酸水溶液を添加する必要があったことに加え、発熱密度を、実条件で想定される発熱密度（5 W/L<sup>2-7)</sup> より大きい入熱（約 500 W/L）としたため、沸騰が激しい条件であったことが影響していた可能性が考えられた。

そこで、令和 4 年度までに確認した試験方法<sup>2-5,6)</sup>を踏まえ、沸騰が緩やかな加熱条件において、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度をパラメータとした揮発性 Ru の気相移行抑制効果の確認することを目的とした試験を実施することを試みた。

### 2.2.2. 試験

#### 2.2.2.1. 試験条件

使用した模擬廃液の組成は先行研究<sup>2-3,6)</sup>と同様に文献<sup>2-1)</sup>を参考に決定しており、その組成を表 2.1 に示す。また、表 2.2 に試験条件を示す。目標とする蒸気流速を 1.3 cm/s とした試験<sup>2-6)</sup>では、濃縮割合が 2 倍、硝酸濃度が 4 mol/L の条件において、目標 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度を 0.04 mol/L とした場合よりも 0.06 mol/L とした場合において、多量の揮発性 Ru の移行が確認された。これと同様の試験溶液を用い、沸騰が緩やかな加熱条件においても、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度が高くなることにより揮発性 Ru の移行が増加する現象が起こるかを確認するため、試験条件を設定している。

表 2.1 使用した模擬廃液の組成

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

表 2.2 試験条件一覧 (R5-Ru1~3)

試験 No.	廃液の濃縮倍率	目標硝酸濃度	目標 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 濃度
R5-Ru1	2 倍	4 mol/L	(添加なし)
R5-Ru2			0.04 mol/L
R5-Ru3			0.06 mol/L

### 2.2.2.2. 試験装置

図 2.1 に概略図を示した本試験装置では、加熱により発生するガス成分をポンプを用いて空気と共に移行させ、フィルタを通してから凝縮液で捕集するものであり、これにより揮発性 Ru の移行量を測定する。令和 4 年度までの研究<sup>2-3-6)</sup>と同様に NaNO<sub>2</sub> 水溶液の添加による飛沫同伴量増加等の影響を小さくするため、試験溶液の液面を 2 分割するための仕切りを設けた加熱容器を用いており、その外観を図 2.2 に示す。2 分割された片側に硝酸水溶液および NaNO<sub>2</sub> 水溶液を添加することで、もう片側の液面からの添加時における急激な NO<sub>x</sub> 発生の影響を小さくしている。以下、2 分割された加熱容器内のうち、硝酸水溶液および NaNO<sub>2</sub> 水溶液を添加する片側を添加側、サンプリングを実施するもう片側を測定側と記す。この加熱容器の仕切り板は容器と一体となっており、容器の底面から高さ約 15 mm までは仕切り板がないため添加側と測定側がつながっている。このため、回転子を用い試験溶液を攪拌することにより添加側と測定側で、溶液中の金属イオン、硝酸、NO<sub>2</sub> 濃度等はほぼ均一の状態となるようにしている。

図 2.3、2.4 に試験装置の写真を示す。溶液試料を入れた加熱容器 (500mL セパラブルガラスコ) を恒温器 (ヤマト科学、DKN402: 上面部と側面部に各 1 か所ずつケーブル孔 ODK34 を追加) の内部に設置する。加熱の際、試験中に溶液が沸騰しているかどうかを確認するため、恒温器外部から加熱容器内部が見えるようにしており、液面に気泡の生成が観察されず、温度が沸点程度に達していた場合を沸騰が起こるギリギリの条件とみなした。恒温器の設定温度は溶液試料の目標温度と同程度もしくはそれ以上の温度に設定することで、加熱容器内部での水分の凝縮を防ぎつつ外部への放熱が小さくなるようにした。目的の加熱条件で溶液試料を加熱するため、マットヒーターを用いて加熱の調整を行う。この加熱調整のため、加熱容器とマットヒーターの間に温調器制御用の熱電対を設置し、マットヒーターからの加熱は温調器を用いて制御する。溶液試料の攪拌のために加熱容器内部に攪拌子を入れ、マットヒーター下部にスターラーを設置している。加熱容器内で発生した蒸気をコンデンサーまで移行させるため、シリカゲルを通すことにより乾燥させた空気を加熱容器に流入させ、移行する蒸気はコンデンサー (リービッヒ冷却管) を用いてトラップした。この際、コンデンサー下部に溜まった凝縮液はシリンジを用いて回収する。加熱容器には加熱中に水溶液を供給するための給液用配管、および、試験溶液のサンプリングを実施するためサンプリング用配管を接続している。シリンジポンプおよびダイヤフラムポンプを用いて給液用配管から硝酸水溶液および NaNO<sub>2</sub> 水溶液を連続的に添加することで、試験溶液中の硝酸および NO<sub>2</sub> 濃度を制御する。

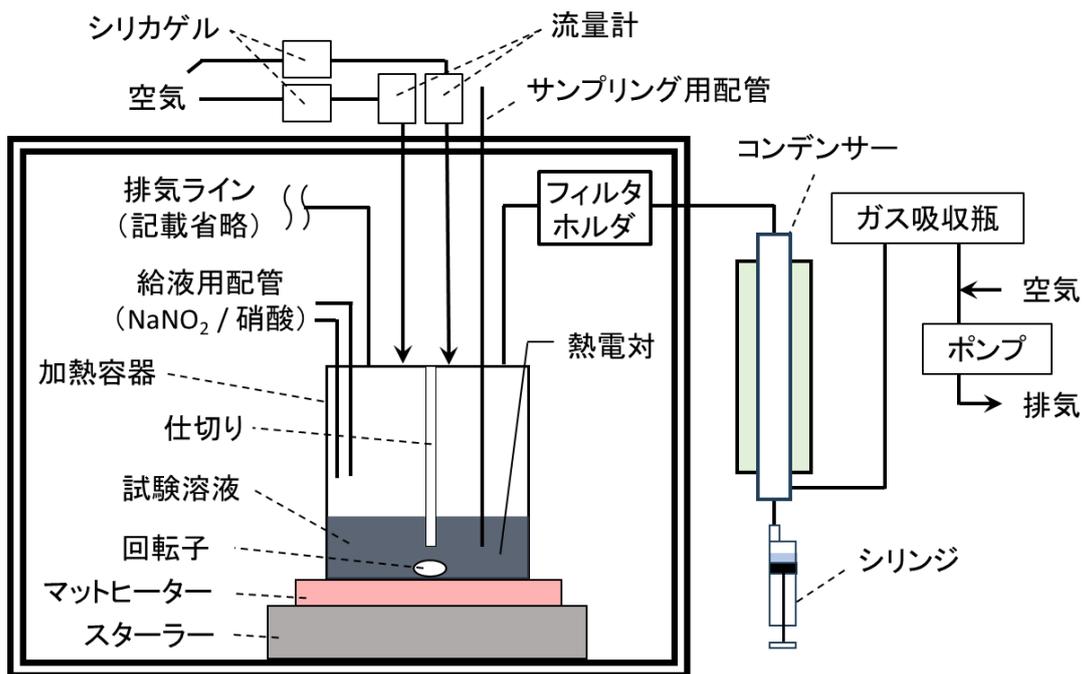


図 2.1 亜硝酸添加試験装置の概略図



図 2.2 使用した加熱容器の写真

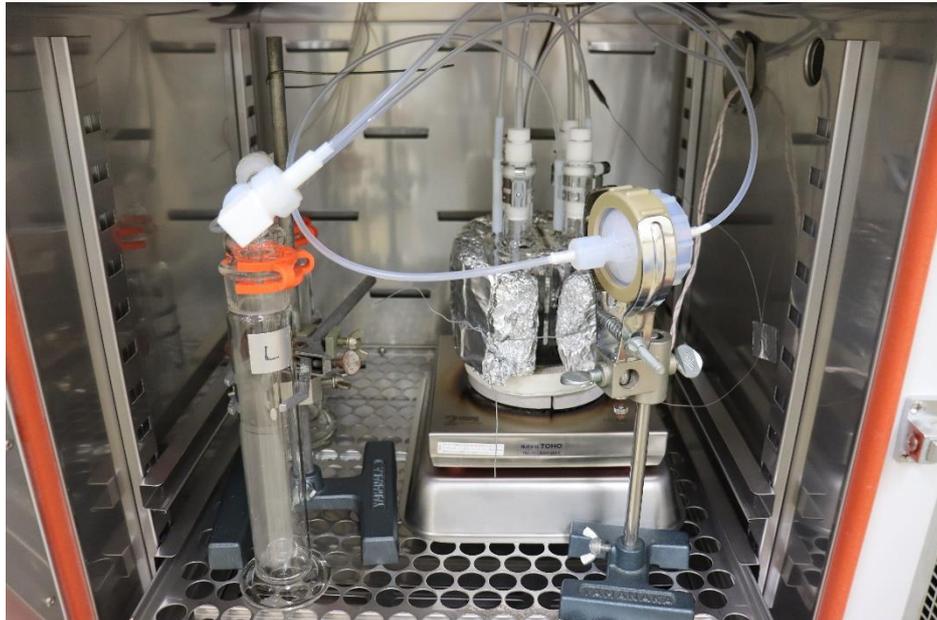


図 2.3 装置外観 (恒温器内)

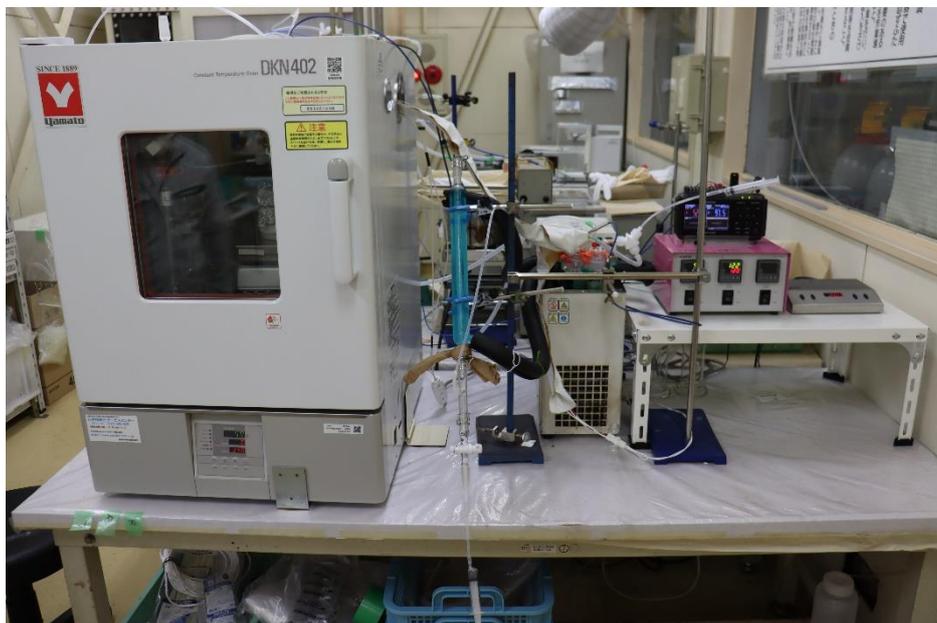


図 2.4 装置外観 (ガス捕集部)

### 2.2.2.3. 試験方法

試験で使用する試験溶液の調製のため濃縮模擬廃液を用いた。濃縮模擬廃液は模擬廃液を加熱濃縮することで作成し、その元素濃度と硝酸濃度を測定した。濃縮模擬廃液の Cs (金属イオンの代表とした) 濃度と硝酸濃度から、目的の試験溶液を調製するために添加する濃硝酸 (60%) と超純水の量を決定した。ここで、Cs を金属イオンの代表としたのは、Cs が本試験における温度で揮発せず、濃度が十分で測定之感度がよいためである。なお、Ru 濃度についても同様に測定しているが、模擬廃液に対する濃縮模擬廃液中の Ru 濃度の割合は、Cs 濃度における割合と同様であった。

調製した試験溶液 180 mL を入れた加熱容器を恒温器内に設置し、スターラーの回転数を 200 rpm として攪拌を開始した。チラーを用いてコンデンサーの冷却液の温度を 5°C となるように冷却した。恒温器の設定温度は 110°C とし、マットヒーターを用いて試験溶液を昇温した。液温が目標温度に達したら添加側と測定側へそれぞれ 0.1 L/min で空気の流入を開始し、給液ラインからの溶液の添加を開始した。この際、R5-Ru2,3 においては NaNO<sub>2</sub> 水溶液の代わりに超純水を添加し、NaNO<sub>2</sub> を加えずに試験溶液が濃縮しないようにした。液温が安定したら R5-Ru2,3 では超純水から NaNO<sub>2</sub> 水溶液の添加に切り替え、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の経時変化の測定を開始した。給液ラインから添加する溶液については表 2.3 に示す条件で実施した。硝酸濃度および NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度を維持するために、各試験で硝酸水溶液および NaNO<sub>2</sub> 水溶液の濃度条件を決定している。R5-Ru2,3 において、それぞれ 0~30min と 30~120min の間に添加する NaNO<sub>2</sub> 水溶液の濃度を変えている。これは、0~30min の間で NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度が低い状態から目的の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度に増加させるためである。そのため、R5-Ru2,3 では 30~120min の間で、目的の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度における揮発性 Ru の移行を確認している。

溶液試料 (約 0.5~1 mL/回) と凝縮液のサンプリングを R5-Ru1 では 0~90min まで 10min ごとに計 10 回、R5-Ru2 では 0~120min まで 10min ごとに計 13 回、R5-Ru3 では 0~140min まで 10min と 30min を除き計 13 回実施した。溶液試料は金属イオン、硝酸、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の測定を、凝縮液は重量と硝酸濃度を測定した。また、サンプリングした試験溶液のうち、0.1 mL を速やかに分取して 3.9 mL の 2 mol/L NaOH 水溶液と混合した。これは、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>が酸性条件下では分解するため、液性をアルカリ性にするにより NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の減少を防ぐためである。ここで、試験溶液を NaOH 水溶液と混合すると沈殿が生成するため、孔径 0.2 μm の PTFE フィルタでろ過を行うことによりろ液を回収し、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度測定用のサンプル試料とした。なお、試験条件 (R5-Ru1~3) ごとに 1 試験ずつ実施した。

表 2.3 硝酸および NaNO<sub>2</sub> 水溶液の添加条件

試験 No.	添加液量 [mL/min]		添加水溶液の濃度 [mol/L]	
	硝酸	NaNO <sub>2</sub> (または超純水)	硝酸	NaNO <sub>2</sub>
R5-Ru1	0.3	0.8	2	(なし)
R5-Ru2			8	0~30min : 4.8 30~120min : 0.87
R5-Ru3			10	0~50min : 6.3 30~140min : 1.4

#### 2.2.2.4. 分析方法

##### (1) 亜硝酸イオン濃度測定

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>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度法 (JIS K 0102 2013 43) に準じた。サンプル試料中の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>をスルファニル酸と塩酸によりジアゾ化し、ナフチルエチレンジアミンとのカップリング反応によりアゾ化合物を生成させた。この生成物による約 540 nm における吸光度を UV-vis (島津製作所製、UV-2450) により測定した。

##### (2) 元素濃度測定

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

##### (3) 硝酸濃度測定

試験溶液の硝酸濃度の測定のため、自動滴定装置を使用し、サンプル試料中の酸濃度を測定した。測定の際、緩衝剤としてシュウ酸アンモニウムを用いた。このためサンプル試料中の Zr が錯体を形成し、Zr 濃度の 2 倍分酸濃度が低下する<sup>2-8)</sup>ことから、(2)で定量した Zr 濃度により補正を行った。これにより得られた酸濃度から NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度を差し引き、試験溶液中の硝酸濃度とした。

## 2.2.3. 結果と考察

### (1) 試験溶液の加熱条件

各試験の試料溶液の温度履歴を図 2.5 に示す。温度はおおよそ一定であったが、R5-Ru3 では熱電対の位置の影響か、測定温度にぶれがやや大きくみられた。各凝縮液のサンプリングの硝酸濃度から密度を計算し、測定した凝縮液の重量を密度で割ることで計算した各サンプリングにおける凝縮液量を図 2.6 に示す。ここで、凝縮液中の金属濃度は低く、密度は硝酸水溶液と同等と考えられるため、25°Cにおける硝酸水溶液の質量割合が 1~20% (0.16~3.5 mol/L) におけるデータ<sup>2-9)</sup>の近似直線の式から計算した。R5-Ru3 における 20、40min の値は 20 分間の凝縮液量であり、他の点の倍のサンプリング時間における量である。R5-Ru3 の 60min までの凝縮液量がやや低くなっているのは、高濃度の NaNO<sub>2</sub> 水溶液を添加した影響もあり、送気する空気の流量が小さくなっていたことが影響した可能性が考えられた。図 2.6 に示した凝縮液量は測定側のみの値のため、添加側のガス吸収瓶（添加側はコンデンサーを設置していない）に移行した液量を合わせて入熱量を計算した。添加側のガス吸収瓶に移行した液量と各試験における加熱密度を表 2.4 に示す。また、表に令和 4 年度までに実施した、試験溶液の濃縮割合が 2 倍で硝酸濃度が 4 mol/L の試験における入熱密度をあわせて記す。R3 年度 Run3、R4 年度 Run-Ru1、R4 年度 Run-Ru2、R4 年度 Run-Ru3 の順に、それぞれ目標 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度を、0.02 mol/L、0.04 mol/L、0.06 mol/L とした試験である。なお、ガス吸収瓶に移行した液量は、試験前後のガス吸収瓶の重量を凝縮液と同様に計算した密度で割って計算している。令和 4 年度までの加熱に比べ、おおよそ半分程度の加熱密度における試験条件であることがわかった。

表 2.4 各試験における蒸気移行速度から計算した加熱密度

試験 No.	加熱密度 [W/L]	添加側のガス吸収瓶へ移行した液量 [mL]
R5-Ru1	227	53.8 (90min)
R5-Ru2	211	67.0 (120min)
R5-Ru3	197	80.7 (140min)
R3 年度 Run3	458	- ※1
R4 年度 Run-Ru1	422	- ※1
R4 年度 Run-Ru2	515	- ※1
R4 年度 Run-Ru3	483	- ※1

※1：R3,4 年度は Cs の濃度から移行した液量を計算しているため記載なし。

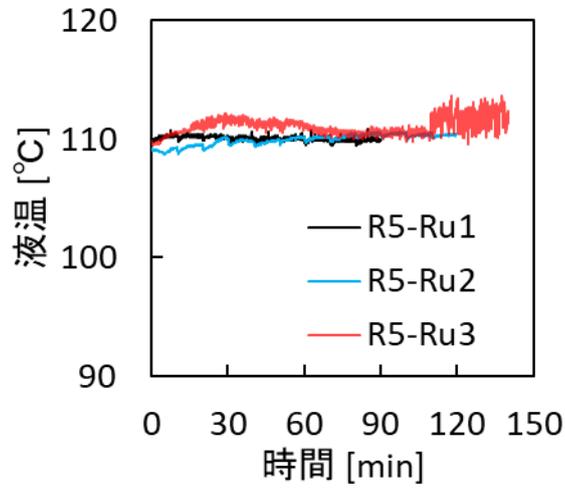


図 2.5 試験溶液の液温の温度履歴

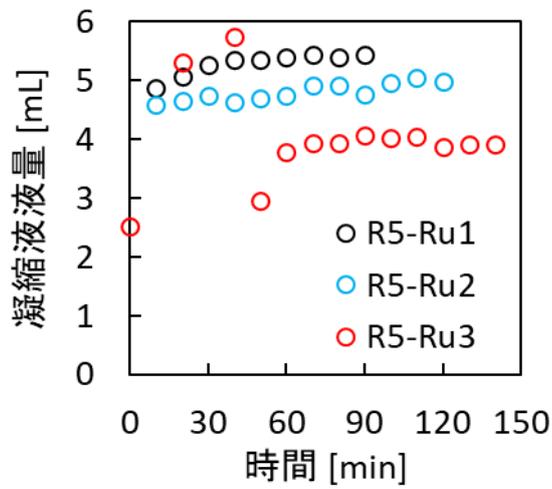


図 2.6 各サンプリングにおける凝縮液の液量

## (2) 試験溶液中の硝酸および亜硝酸イオン濃度の経時変化

試験溶液中の硝酸および  $\text{NO}_2^-$  濃度について、R5-Ru1～3 の結果と、令和 4 年度までに実施した試験条件に近い条件のプロットを図 2.7～2.9 に示す。図 2.7 から、R5-Ru1 と R3 年度 Run3 ではほぼ同じ溶液条件で試験が実施されていると考えられる。R5-Ru2 では  $\text{NO}_2^-$  濃度が目標とする 0.04 mol/L よりやや低く、0.022～0.040 mol/L で徐々に上昇していた。R4 年度 Run-Ru1 と R4 年度 Run-Ru2 と比較し、硝酸濃度は同程度であり、 $\text{NO}_2^-$  濃度は 2 つのデータの間となっている。R5-Ru3 では R4 年度 Run-Ru3 と比較し、 $\text{NO}_2^-$  濃度はやや高いが、硝酸濃度が 3.4 mol/L 程度と全体的にやや低くなっていた。このため、移行する揮発性 Ru の量は硝酸濃度 4 mol/L の条件と比べて低くなることが考えられる。R5-Ru1～3 における試験溶液中の Ru、Cs 濃度を図 2.10 に示す。全体的にやや減少傾向なのは、試験溶液の液量の変化とサンプリングによる試験溶液中の金属量の減少が影響していることが要因と考えられるが、その変化は 10%程度であり、おおよそ目的の金属濃度において試験を実施できていると考えられた。

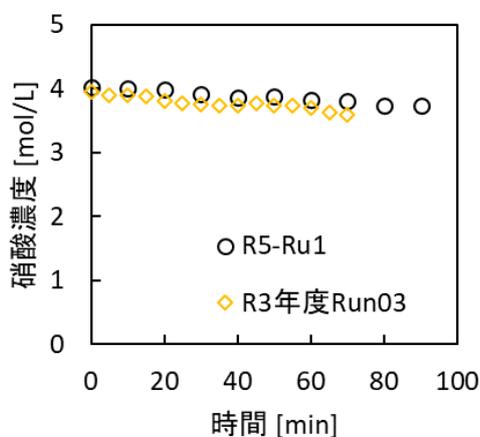


図 2.7 試験溶液中の硝酸濃度 (R5-Ru1)

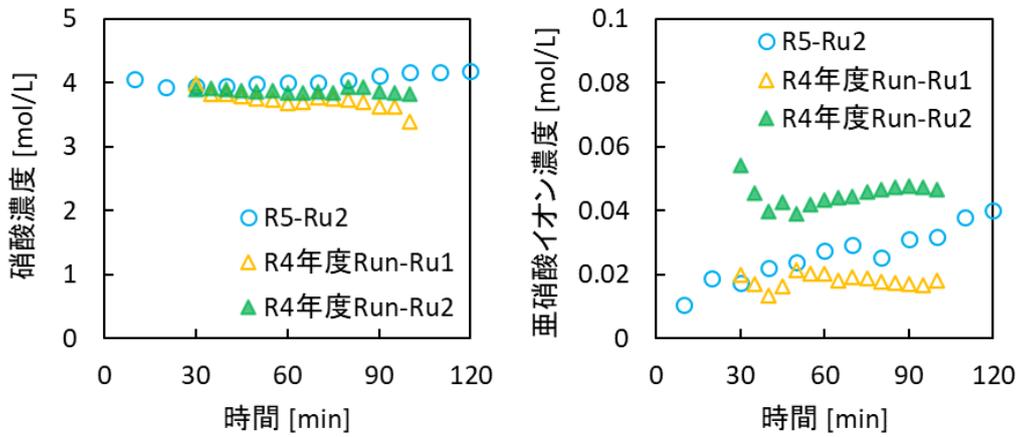


図 2.8 試験溶液中の硝酸、亜硝酸イオン濃度 (R5-Ru2)

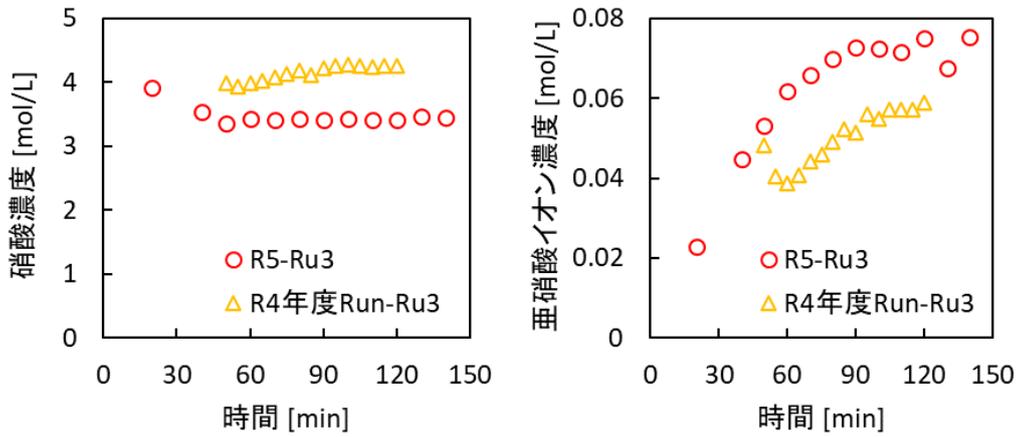


図 2.9 試験溶液中の硝酸、亜硝酸イオン濃度 (R5-Ru3)

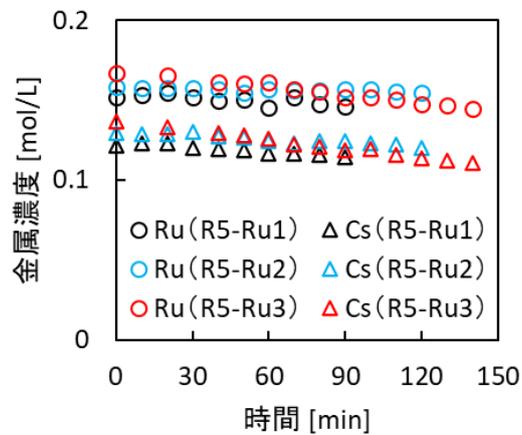


図 2.10 試験溶液中の Ru、Cs 濃度 (R5-Ru1~3)

### (3) 凝縮液への揮発性 Ru の移行量

図 2.11～13 に各凝縮液中における Ru、Cs 濃度を示す。図 2.11～13 の Cs 濃度について、測定の誤差により負の値となった点については濃度を 0 としてプロットしている。なお、コンデンサー下流のガス吸収液への Ru 移行量から、凝縮液中において Ru を捕集できていることを確認している。これについて 2.2.2(4)で後述する。Cs は R5-Ru1,3 ではほぼ検出されなかったが、R5-Ru2 の 40, 100, 110, 120min の点で有意に検出された。R5-Ru2 においてフィルタの設置に少し不具合があり、微量の飛沫が抜け出た可能性が考えられた。110min の点のみ Ru 濃度の  $3.5 \times 10^{-7}$  mol/L に対して Cs 濃度が  $2.0 \times 10^{-7}$  mol/L と大きく、この点についての揮発性 Ru は差し引き分の  $1.5 \times 10^{-7}$  mol/L 程度と推測される。これは 120min の  $1.4 \times 10^{-7}$  mol/L と同程度であり、この 2 点においては NO<sub>2</sub> による Ru の移行抑制効果は同程度と考えられた。なお、試験溶液の飛沫が移行することにより、110min における凝縮液中の Cs 濃度が  $2.0 \times 10^{-7}$  mol/L となるための飛沫の体積は、 $8.2 \times 10^{-6}$  mL と計算され、多量の飛沫が抜け出ている状態ではなかったと考えられた。

図 2.14～16 に凝縮液に移行した Ru の積算量を示す。ここで、R5-Ru2,3 は 30～120min が目的の NO<sub>2</sub> 濃度における試験であるため、30min における Ru の積算移行量を 0 としている。また、令和 4 年度までに実施した試験については、加熱開始から約 20min の時点で沸騰となることから、横軸（時間軸）に並行移動させて 20min における点を、R5-Ru1 に対して 0min、R5-Ru2 に対しては 30min、R5-Ru3 に対しては 50min の位置とあわせた。

図 2.14 から、NaNO<sub>2</sub> を添加しない条件（金属イオン：2 倍濃縮、硝酸：4 mol/L）においては、加熱の違いによる揮発性 Ru の発生量の差は大きくないと考えられた。それに対し、図 2.15、16 から、加熱密度が小さい条件（R5-Ru2,3）の方が揮発性 Ru の移行量が顕著に小さくなる傾向が見られ、NO<sub>2</sub> による揮発性 Ru の移行抑制の効果が確認された。このことから、令和 4 年度の試験において NO<sub>2</sub> 濃度が高い条件で揮発性 Ru の移行量が増加した原因は試験条件によるものと考えられた。揮発性 Ru の移行挙動が沸騰が激しい条件で異なる原因は明確ではないが、沸騰が揮発性 Ru の放出を促進（もしくは NO<sub>2</sub> による還元の影響）していた等の現象による可能性と、沸騰による攪拌で添加側に NaNO<sub>2</sub> 水溶液添加に伴う NO<sub>x</sub> の発生が影響する等の試験体系による可能性が考えられた。

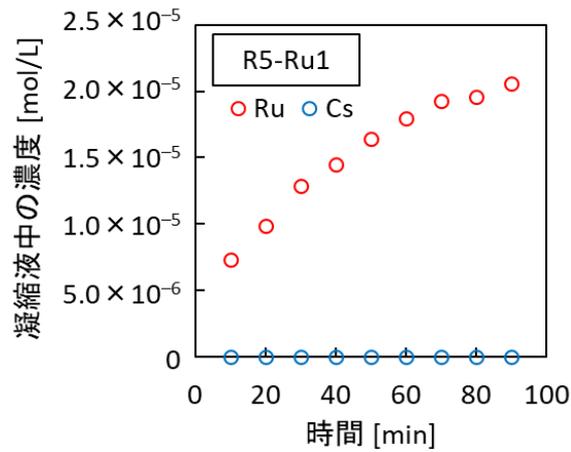


図 2.11 凝縮液中の Ru および Cs 濃度 (R5-Ru1)

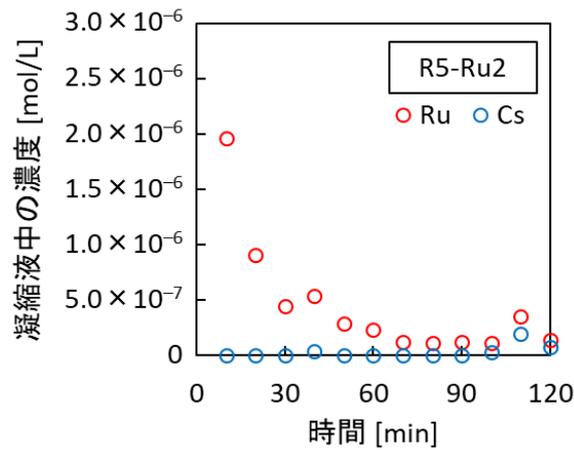


図 2.12 凝縮液中の Ru および Cs 濃度 (R5-Ru2)

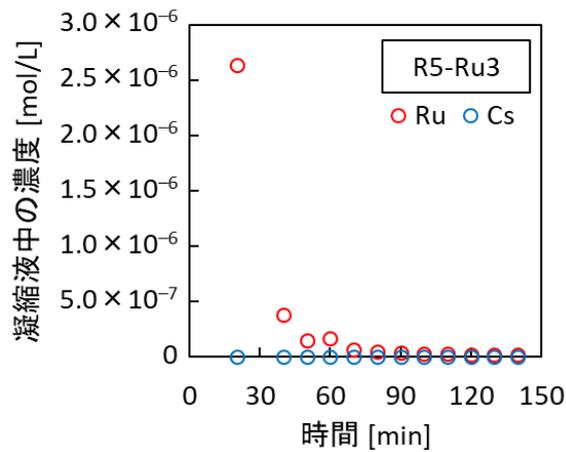


図 2.13 凝縮液中の Ru および Cs 濃度 (R5-Ru3)

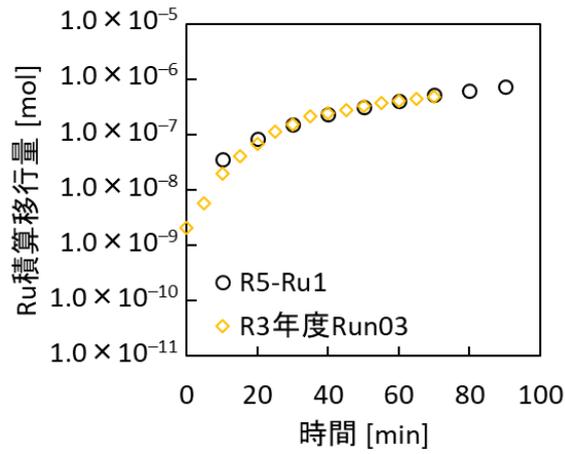


図 2.14 凝縮液に移行した Ru の積算量 (R5-Ru1)

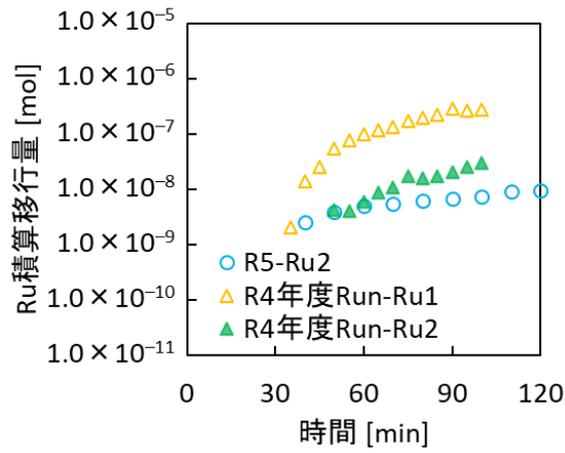


図 2.15 凝縮液に移行した Ru の積算量 (R5-Ru2)

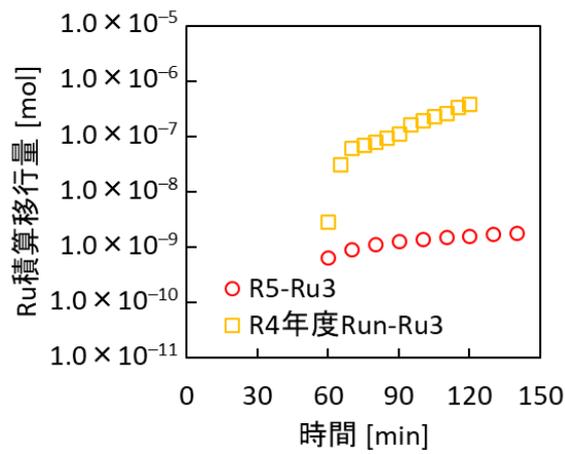


図 2.16 凝縮液に移行した Ru の積算量 (R5-Ru3)

#### (4) コンデンサー下流のガス吸収液への Ru の移行量

コンデンサーの下流のガス吸収液の Ru 濃度を測定し、凝縮液での捕集から漏れていないかを確認した。サンプリングのタイミングと Ru 濃度、凝縮液に移行した Ru の積算量に対する割合を表 2.5 に示す。ここで、R5-Ru2,3 においては、Ru の移行を確認する領域（それぞれ 30-120min と 50-140min）における Ru の移行を確認するため、試験後だけでなく、試験中にもガス吸収液のサンプリングを実施しており、あわせて表 2.5 に記載している。R5-Ru2,3 においては凝縮液に移行した Ru の積算量が低かったことから、ガス吸収液に移行した Ru 量が凝縮液で捕集した分に対してそれぞれ 2、4 %程度となっていた。しかし、R5-Ru2,3 とともに試験後ではある程度の Ru の移行が確認されていたのに対し、試験終了時のそれぞれ 120、140min にサンプリングした試料ではほぼ Ru は検出されなかった。このため、試験終了時はガス吸収液への Ru の移行は少なかったと考えられ、試験後操作からサンプリングまでにおいて Ru が混入した可能性が考えられた。この一因として、加熱の停止後から試験後のガス吸収液をサンプリングするまでの間において、飛沫を捕集したフィルタが濡れることにより、フィルタから微量の Ru が移行していた可能性が考えられた。

試験直後（120、140min）におけるガス吸収液中の Ru 濃度が小さいことから、R5-Ru1～3 とともにコンデンサーで捕集できなかった（ガス吸収液中に移行した）Ru 量は、コンデンサーで捕集された Ru の 1%未満と考えられ、ほとんどの Ru を凝縮液中で回収できていると考えられた。

表 2.5 コンデンサー下流のガス吸収液の Ru

ガス吸収液サンプル	Ru 濃度 [mol/L]	凝縮液に移行した Ru の積算量に対する割合 [%]
R5-Ru1 (試験後)	$1.8 \times 10^{-8}$	0.2
R5-Ru2 (試験後)	$5.1 \times 10^{-9}$	2
R5-Ru3 (試験後)	$7.9 \times 10^{-9}$	4
R5-Ru2 (25min)	$-9.1 \times 10^{-10}$ ※1,2	-0.01 ※3
R5-Ru2 (120min)	$2.6 \times 10^{-10}$ ※2	0.003 ※3
R5-Ru3 (45min)	$1.1 \times 10^{-9}$ ※2	0.03 ※3
R5-Ru3 (140min)	$2.2 \times 10^{-9}$ ※2	0.06 ※3

※1：バックグラウンドを差引後、誤差により負の値となったと考えられる。

※2：ICP-MS 測定における計数率は、ブランク（0.1 mol/L 硝酸水溶液）の 3 倍未満であり、検出限界となっている。

※3：サンプルの液量は数 mL であり、吸収液と異なる。

## 2.3. 実廃液中での亜硝酸減少挙動の評価

### 2.3.1. 概要

令和4年度までに実施したRuの気相への移行に関する試験<sup>2-5,6)</sup>においては、実条件として想定していた廃液の発熱密度が5 W/L程度の条件における表面からの蒸気流速を模擬した試験としているが、実貯槽と試験体系の液深の違いから、加熱密度としては500 W/L以上の加熱を行っている。これにより、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の減少速度が実条件より想定される条件より大きくなっている可能性が考えられた。これは、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>がNO<sub>x</sub>として気相中へ放出される挙動に対し、沸騰による気液表面積の増大等が影響している可能性が考えられたためである。ただし、加熱密度を実条件程度の数W/Lとした試験の実施は難しいことが令和4年度までの結果<sup>2-5,6)</sup>から分かった。これは実施設との液深の違いから、本試験で沸騰を維持するために180 W/L程度の加熱密度が必要であり、ビーカースケールでは数W/Lの加熱密度で沸騰させられないと考えられたためである。この結果を踏まえて、令和4年度<sup>2-6)</sup>において断熱性を高めた雰囲気内で溶液を加熱する工夫を行うことで、できるだけ低い加熱密度条件下で溶液を沸騰させる装置を整備し、沸騰がより緩やかな条件下で試験の実施が見込まれることを確認した。

令和4年度に整備した装置を用いて、温度および沸騰の有無をパラメータとした試験を実施し、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の減少速度を測定する。これにより、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の減少速度に対する温度、および沸騰の効果を評価することを目的とした。

なお、実廃液における廃液中のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度を評価するためには、①放射線分解による生成（本事業での実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価にて検討）、②NO<sub>x</sub>としての気相への移行による減少、③廃液中での硝酸イオン等との反応による効果、等の機構をそれぞれモデル化し連立する必要があると考えられる。②については、沸騰状態等を考慮した廃液からのNO<sub>x</sub>の気相への移行挙動を把握する必要があり、廃液への加熱密度と廃液表面からの蒸気流速をパラメータとした開放系（あるいは減圧系）での試験を行う必要があると考えられる。③については、従来報告されている硝酸イオンとNO<sub>2</sub><sup>-</sup>との平衡反応等、溶液中で生じる化学反応式を連立することで評価することを考えている。本事業で実施する実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価における試験では、②の効果と分離するため密閉系での試験を行うこととした（2.4で実施）。本試験における放射線分解によるNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成量は、NO<sub>x</sub>としての放出が少ない分、開放系の条件よりも高めに測定されることが予想される。NO<sub>x</sub>としての気相への移行挙動を確認する試験から得られるNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の減少の寄与を補正することで、廃液の放射線分解によるNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成挙動を評価することを考えている。

## 2.3.2. 試験

### 2.3.2.1. 試験条件

#### (1) 試験条件の設定

液温および沸騰の有無による  $\text{NO}_2^-$  濃度減少への影響を確認するため、表 2.6 に示す加熱条件および初期添加  $\text{NaNO}_2$  量をパラメータとする試験を実施した。表 2.6 中の  $\text{NO}_2^-$  初期濃度は、 $\text{NaNO}_2$  を添加した後に  $\text{NO}_2^-$  濃度の減少がないとして計算した値である。R5-De1,3,4 では 2.5 mol/L の  $\text{NaNO}_2$  水溶液を 5 mL 添加することで  $\text{NO}_2^-$  初期濃度は 0.12 mol/L となるように設定しており、これは添加直後の減少の後に実条件と同程度と想定される、 $\text{NO}_2^-$  濃度が-2 乗オーダーとすることを目安として設定した。R5-De2,5 は初期添加  $\text{NaNO}_2$  量による  $\text{NO}_2^-$  濃度の減少挙動への影響をみるため、それぞれ R5-De1,4 に対して初期添加  $\text{NaNO}_2$  量を 3 倍（添加する  $\text{NaNO}_2$  水溶液の濃度を 3 倍の 7.5 mol/L）とした試験である。R5-De3 は液温が沸点程度かつ沸騰が緩やかな（沸騰が確認できない）条件であり、沸騰がない条件であることから R5-De1,2 とは温度による効果を、また、温度が同程度であることから R5-De4,5 とは沸騰の有無による効果を比較検討するために設定している試験である。R5-De4,5 の沸騰の激しさを、2.3.1.1(2)で後述する、沸騰による気化によって発生した蒸気の移行速度から計算した入熱量（R5-De3 との入熱量の差）として考える。

表 2.6 試験条件一覧（R5-De1～5）

試験 No.	目標とする加熱条件	初期 $\text{NO}_2^-$ 濃度 <sup>※1</sup> [mol/L]
R5-De1	溶液温度：80℃	0.12
R5-De2		0.36
R5-De3	溶液温度：沸点付近 沸騰：なし	0.12
R5-De4	沸騰：あり	0.12
R5-De5		0.36

※1：添加後に減少しないとして計算した値

## (2) 沸騰による蒸気発生速度の考え方

図 2.17 に溶液沸騰時における熱収支のイメージを示す。加熱による溶液試料への入熱量は、主に『水分の気相への移行』のための潜熱として使用され、一部が『外部への放熱』として使用される（ここでは化学反応による影響は無視できると考える）。そして、蒸気発生については、『液面からの蒸発』と『沸騰による気化』に分けられると考える。ここで、『液面からの蒸発』は溶液が沸騰しているかどうかに関わらず、液面から水分が温度や湿度条件により気相へ移行する現象のことを指し、『沸騰による気化』は沸点に達している溶液に熱を加えることで液体内部から気化が発生する現象を指す。令和 4 年度まで実施していた、蒸気流速を 1.3 cm/s としていた試験では『水分の気相への移行』に使用された（蒸気流速 1.3 cm/s 分の）潜熱が約 500 W/L であり、『液面からの蒸発』と『沸騰による気化』は分けられないものの、『沸騰による気化』が小さくない条件であったと考えられる。本試験では入熱量を調整し、『沸騰による気化』が小さい条件で制御することを目標としている。このため、外部への放熱が小さくなるように試験系を設計し、入熱量の調整を行えるようにした。

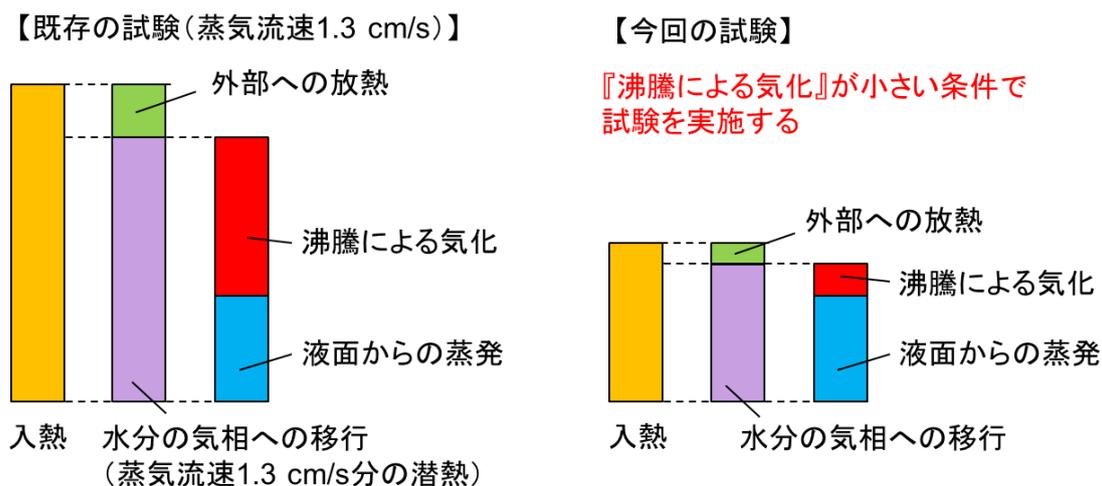


図 2.17 溶液沸騰時における熱収支のイメージ

### 2.3.2.2. 試験装置

図 2.18 に試験装置の概略図を示す。試験装置は 2.2.1.2.項に記載した体系と同様で恒温器とマットヒーターを用いて溶液試料の加熱を行う。異なる点として、加熱容器には 500mL セパラブルフラスコを使用し、飛沫を捕集するフィルタを設置していない。加熱容器には、試験中に溶液試料の濃縮と硝酸濃度の低下を防ぐために超純水と硝酸水溶液を供給するための給液ライン、および、初期の  $\text{NaNO}_2$  の添加および溶液試料中のサンプリングを実施するためサンプリングラインを接続している。

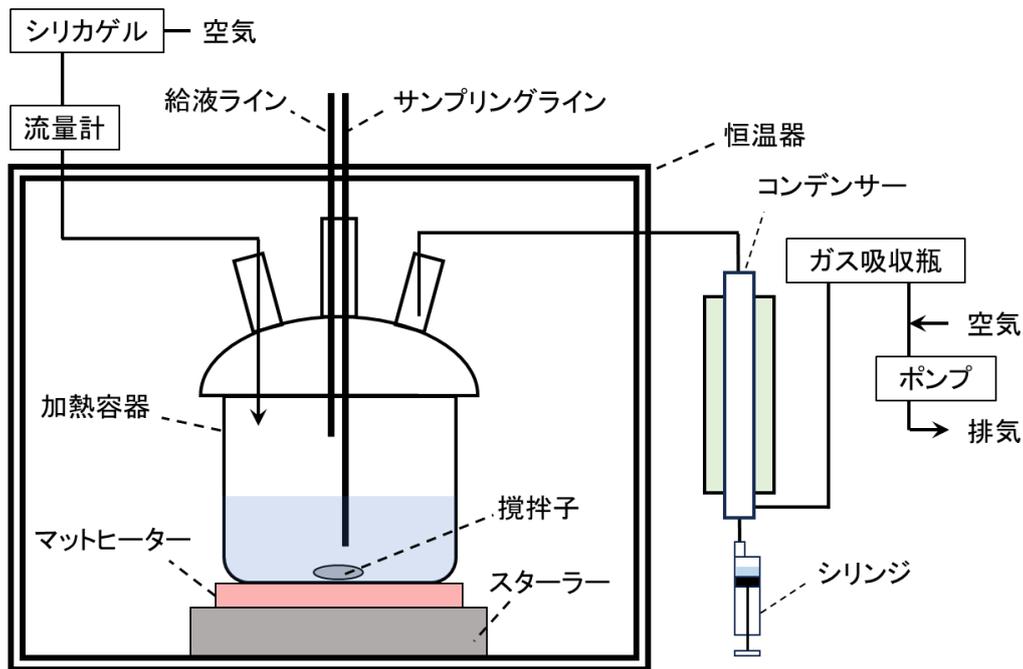


図 2.18 試験装置の概略図

### 2.3.2.3. 試験方法

溶液試料として模擬廃液 100 mL を用い、加熱容器を恒温器内に設置した後スターラーの回転数を 200 rpm として攪拌を開始し、恒温器とマットヒーターを用いて徐々に昇温した。恒温器の設定温度は R5-De1,2 では約 95°C、R5-De3,4,5 では 110°C とした。液温が目標温度に達したら、0.2 L/min で空気の流入を開始し、給液ラインからの溶液の添加を開始した。給液ラインから添加する溶液については表 2.7 に示す条件で実施した。液温が安定したら  $\text{NaNO}_2$  水溶液を加え、 $\text{NO}_2^-$  濃度の経時変化の測定を開始した。溶液試料 (約 0.5~1 mL/回) と凝縮液のサンプリングを表 2.8 に示す時点において実施し、溶液試料は金属イオン、硝酸、 $\text{NO}_2^-$  濃度の測定に、凝縮液は重量から各時間における蒸気発生速度の計算にそれぞれ用いた。試験溶液は  $\text{NO}_2^-$  濃度の変化の速いと考えられる領域でサンプリングを増やすため、R5-De3-5 において 15min ごとのサンプリングを実施した。凝縮液は、測定に十分な液量を確保するために R5-De1,2 は 30min ごとに、R5-De3-5 は凝縮液量が比較的多いため 15min ごとにサンプリングを実施した。なお、試験条件 (R5-De1~5) ごとに 1 試験ずつ実施した。

表 2.7 給液ラインから添加する水溶液

試験 No.	超純水	硝酸水溶液	
	添加速度 [mL/min]	添加速度 [mL/min]	濃度 [mol/L]
R5-De1	0.1	0	(なし)
R5-De2	0.1	0	(なし)
R5-De3	1.0	0.1	2
R5-De4	1.2 または 1.5 ※1	0.1	2
R5-De5	1.5	0.1	2

※1：0～35min は 1.5 mL/min、35～120min は 1.2 mL/min で添加

表 2.8 サンプルングのタイミングと回数 (R5-De1～5)

試験 No.	試験溶液※1	凝縮液
R5-De1	0-180min まで 30min ごとに計 6 回	0-180min まで 30min ごとに計 6 回
R5-De2	0-240min まで 30min ごとに計 8 回	0-240min まで 30min ごとに計 8 回
R5-De3	0-60min まで 15min ごとに 4 回、 60-240min まで 30min ごとに 6 回 の計 10 回	0-240min まで 15min ごとに計 16 回
R5-De4	0-120min まで 15min ごとに計 8 回	0-120min まで 15min ごとに計 8 回
R5-De5	0-60min まで 15min ごとに 4 回、 60-240min まで 30min ごとに 6 回 の計 10 回	0-240min まで 15min ごとに計 16 回

※1：表の記載に加え、添加後すぐ（約 2min 経過時点）にサンプルングしている。

#### 2.3.2.4. 分析方法

##### (1) 試料中の亜硝酸イオン濃度、元素濃度、硝酸濃度測定

試料中の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、元素濃度、硝酸の濃度はそれぞれ 2.2.1.4(1)、2.2.1.4(2)、2.2.1.4(3)と同様の方法で測定した。

### 2.3.3. 結果と考察

図 2.19 に試料溶液の温度履歴を、図 2.20 に試料溶液からの蒸気発生速度を、表 2.9 に各試験における液温、加熱密度、沸騰に使用されたと考えられる熱量を示す。表 2.9 の値は試験における平均値である。溶液温度を目的の値で維持できていること、R5-De4,5 で有意に沸騰が起きていることを確認した。

図 2.21 に試料溶液中の硝酸濃度を、図 2.22 に試料溶液中の Ru、Cs 濃度を示す。R5-De2 の 1 点目の硝酸濃度が低くなっているが、再測定したところ同様の値になったため、サンプリング時にミスがあったと考えられる。15min 経過時の値と比べ、硝酸は 68%、Ru 濃度と Cs 濃度はどちらも 86% になった。サンプリングラインの共液洗浄が不十分で NaNO<sub>2</sub> 水溶液が混入し、希釈と反応による硝酸の減少が起きたと仮定すると、R5-De2 の 1 点目のサンプリング量 0.66 mL の 14% が NaNO<sub>2</sub> 水溶液として、0.09 mL の NaNO<sub>2</sub> 水溶液が混入した計算になる。これは添加量 5 mL の 1.9% であり、以降の測定に大きな影響はないと考えられた。

図 2.23 に試料溶液中の NO<sub>2</sub>-濃度を示す。添加後すぐにサンプリングした値については、経過時間 2min に示しているが、NaNO<sub>2</sub> 水溶液を添加後に操作するため 1min 程度前後している可能性がある。また、図 2.24 には NO<sub>2</sub>-濃度の減少速度を評価するため、図 2.23 におけるサンプリング 2 点目 (15 または 30min 経過時) から 120min までのデータについて自然対数を取り、直線近似を行った結果を示す。添加直後は、NO<sub>2</sub>-濃度が低い溶液に高濃度の NaNO<sub>2</sub> 水溶液を添加することが原因と考えられる NO<sub>2</sub>-濃度の急激な減少が起こる。この現象は実条件では起こらない実験条件由来のものと考えられるため、サンプリング 2 点目からのデータを用いることで、その影響の小さい範囲での評価を行うことを目的としている。

特に初期 NO<sub>2</sub>-濃度が高い R5-De2,5 を比較すると、加熱を大きくすることで NO<sub>2</sub>-濃度の減少速度が速くなる傾向が見られた。温度が高くなることにより、硝酸や金属イオンとの反応による NO<sub>2</sub>-の消費が速くなる、硝酸により金属イオンが酸化されて再度 NO<sub>2</sub>-と反応しやすい金属イオンが生成する反応が速くなる等の可能性が考えられた。また、R5-De1,2 は -3 乗オーダーで NO<sub>2</sub>-濃度の減少が緩やかになったのに対し、R5-De3,5 は NO<sub>2</sub>-濃度が -4 乗オーダーまで減少しており、温度が高くなることにより NO<sub>2</sub>-濃度の減少が緩やかになる濃度の値が低くなる傾向がみられた。これは、気相と液相との間における NO<sub>x</sub> の平衡関係が比較的安定する NO<sub>2</sub>-濃度の値に影響している可能性が考えられ、減少速度の評価にあたり今後の検討が必要となることが考えられた。なお、R5-De4 は加熱時間が 2 hr であったため、-4 乗オーダーまで減少しなかった可能性が考えられた。

温度が NO<sub>2</sub>-濃度の減少挙動に影響する傾向は見られたが、R5-De3 に対して R5-De4,5 の減少の傾向には明確な差がみられず、沸騰による NO<sub>2</sub>-濃度の減少促進効果は確認できなかった。NO<sub>2</sub>-濃度の減少に対する沸騰の効果として、液中に水蒸気が生成することで NO<sub>x</sub> の移行を促進する効果が考えられるが、本試験では溶液の深さ (以下、「液深」という。) が

3 cm 程度であることから、沸騰の効果を見るためには液深が不足していた可能性が考えられた。

現状の試験方法（測定開始時の 1 回だけ  $\text{NaNO}_2$  水溶液を添加）では、添加後の  $\text{NO}_2^-$  濃度が大きく下がることが確認された。これは金属イオンとの反応により  $\text{NO}_2^-$  が消費されるためと考えられるが、実条件では放射線分解により  $\text{NO}_2^-$  が常に生成されることから、本試験のように  $\text{NO}_2^-$  と反応しやすい金属イオンは少なくなっていることが予想される。このため、 $\text{NO}_2^-$  と反応しやすい金属イオンが少ない条件における  $\text{NO}_2^-$  濃度の減少速度の測定が課題と考えられ、以下の①、②のような方法を検討している。

- ① 試験で使用する溶液試料に予め  $\text{NaNO}_2$  を添加することにより、 $\text{NO}_2^-$  と反応しやすい金属イオンを反応させておき、 $\text{NO}_2^-$  濃度の急激な減少を小さくした条件で測定を実施する。
- ② 徐々に  $\text{NO}_2^-$  が生成されるような状態を模擬するため、 $\text{NaNO}_2$  水溶液を連続的に添加し、 $\text{NO}_2^-$  濃度が安定する値を確認する。 $\text{NO}_2^-$  濃度が安定する値では添加された  $\text{NO}_2^-$  と消費される  $\text{NO}_2^-$  が同量と考えられるため、ある  $\text{NO}_2^-$  濃度における減少速度をみることができる。また、徐々に添加することにより、 $\text{NO}_2^-$  と反応する金属イオンの消費に伴う  $\text{NO}_2^-$  濃度の変化の挙動を確認できる可能性がある。

表 2.9 各試験の加熱条件一覧

試験 No.	平均温度 [°C]	加熱密度 [W/L]	沸騰分 <sup>※1</sup> [W/L]
R5-De1	80.1	$3.7 \times 10^1$	(なし)
R5-De2	80.0	$3.8 \times 10^1$	(なし)
R5-De3	104.9	$4.2 \times 10^2$	0
R5-De4	104.2	$5.0 \times 10^2$	$7.7 \times 10^1$
R5-De5	104.9	$6.0 \times 10^2$	$1.8 \times 10^2$

※1： R5-De3 において、目視で沸騰がみられないことを確認。この点を 0 W/L として、過剰となる加熱密度を沸騰分として計算した。

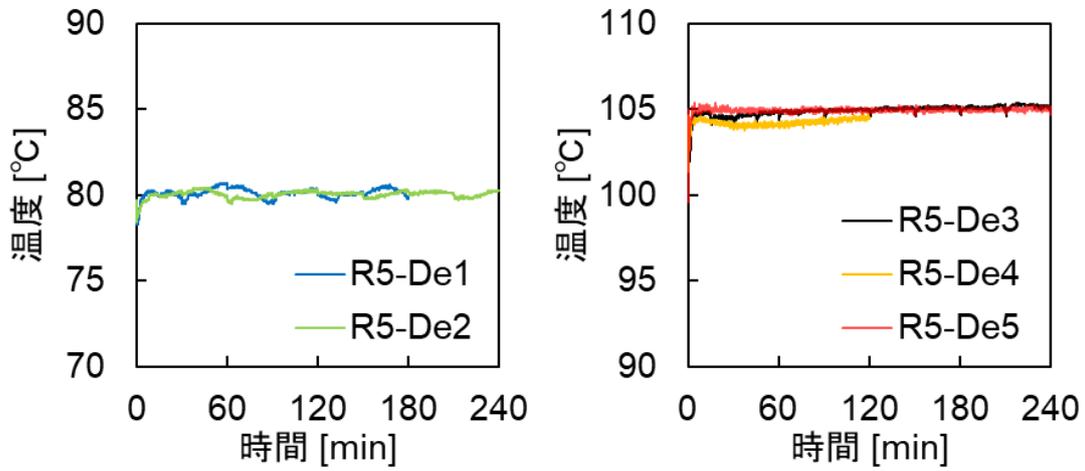


図 2.19 試料溶液の温度履歴

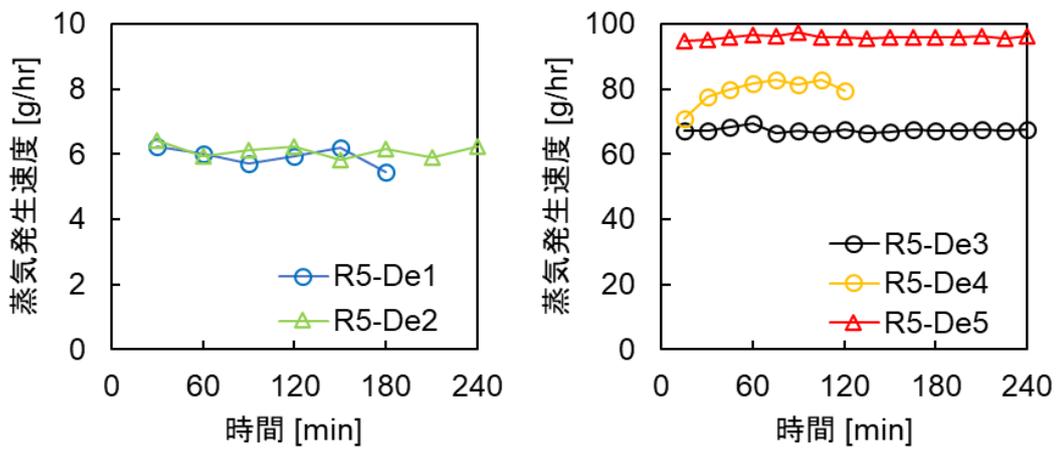


図 2.20 試料溶液からの蒸気発生速度

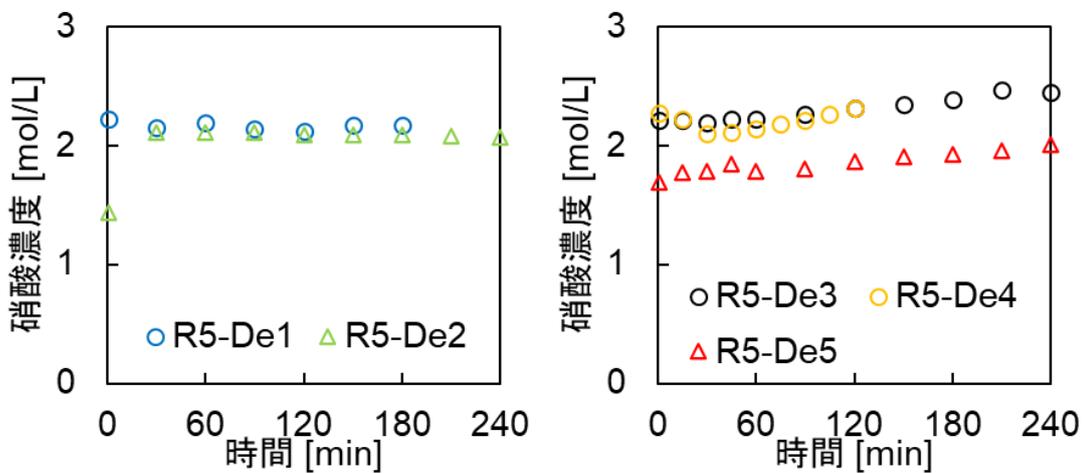


図 2.21 試料溶液中の硝酸濃度

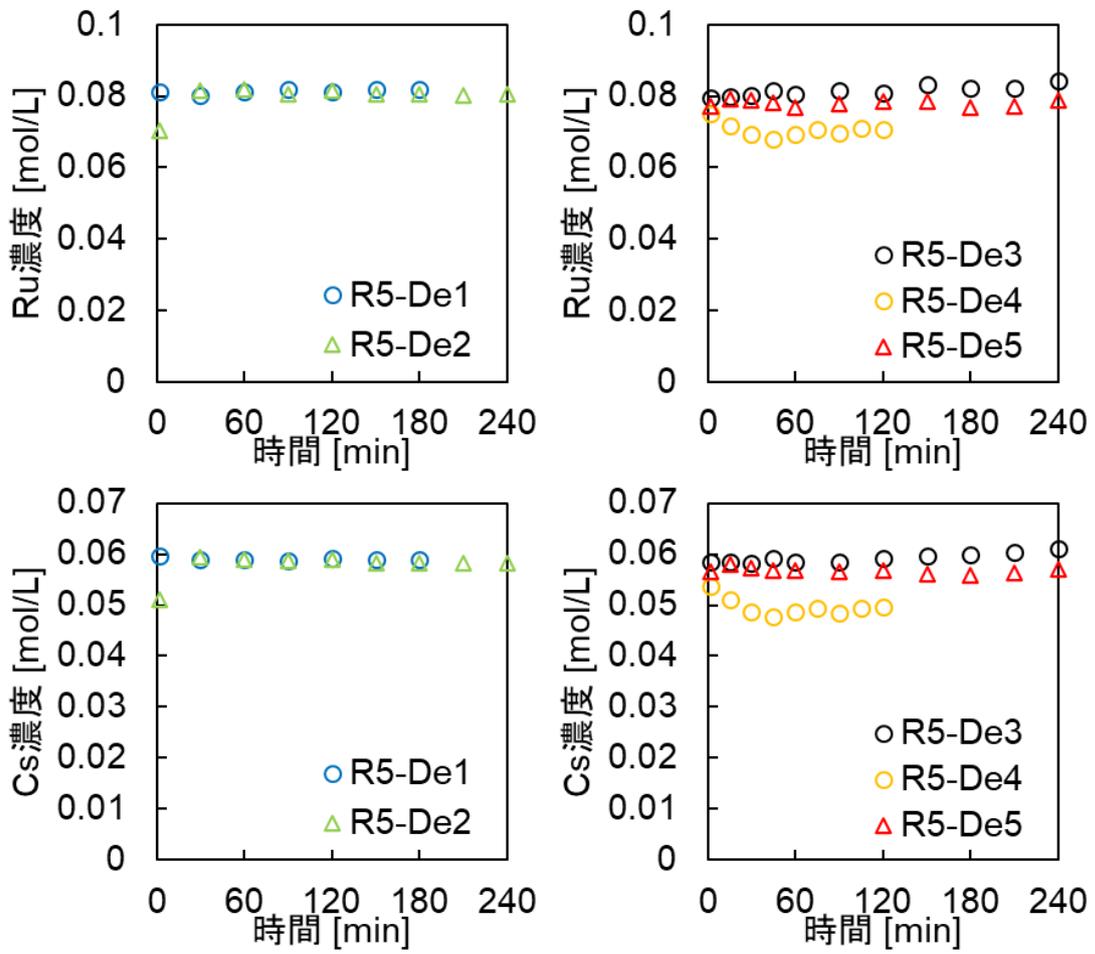


図 2.22 試料溶液中の Ru、Cs 濃度

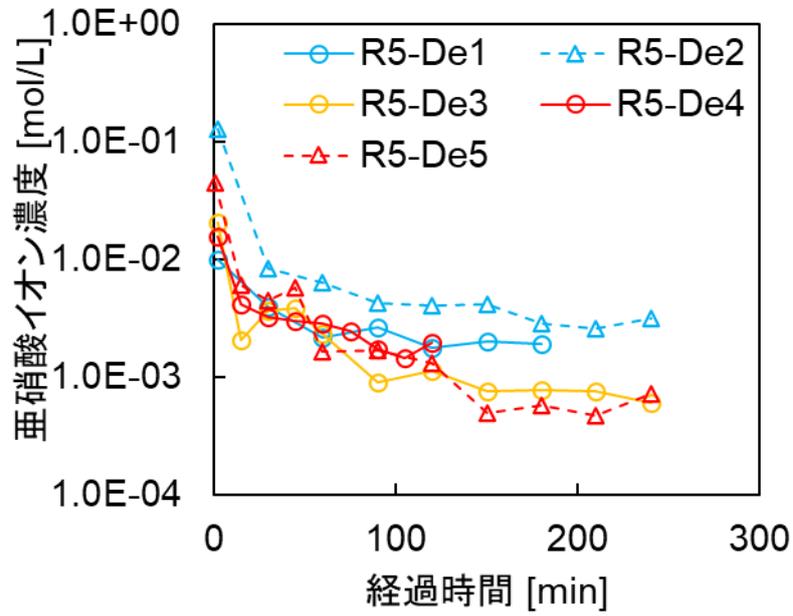


図 2.23 試料溶液中の亜硝酸イオン濃度

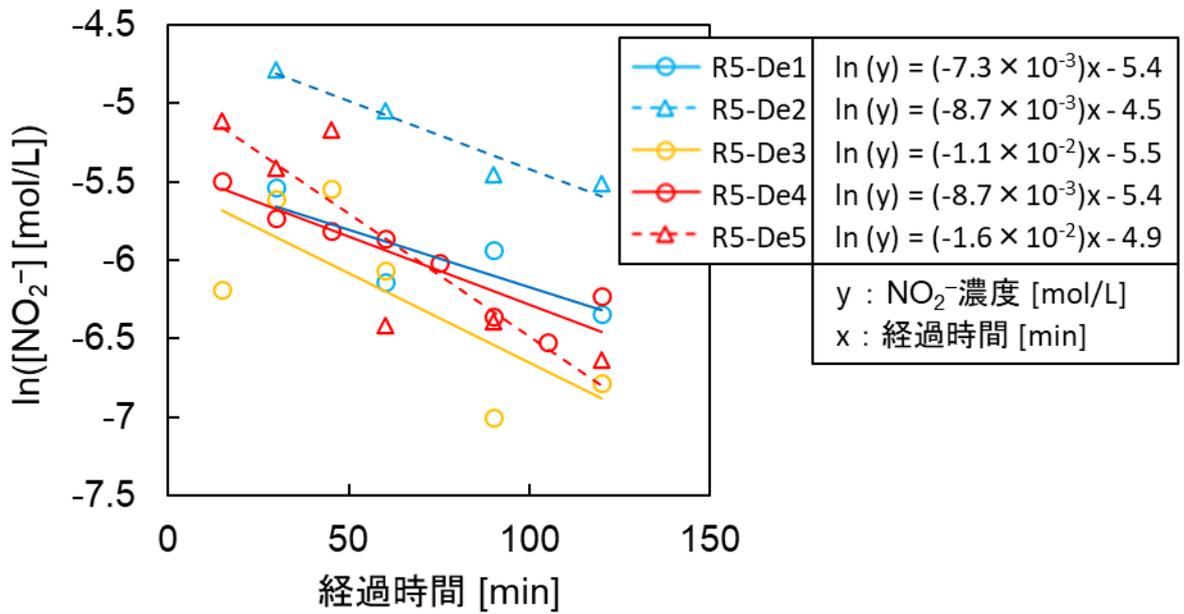


図 2.24 試料溶液中の亜硝酸イオン濃度 (減少速度評価)

## 2.4. 実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価

### 2.4.1. 概要

令和 3 年度に実施した試験<sup>2-5)</sup>では、放射線照射下での  $\text{NO}_2^-$  の生成挙動に対して、濃縮割合が 1/2 倍以下の条件では照射試料中の硝酸濃度のみならず金属イオン濃度も影響するが、濃縮割合が 1 倍から 2 倍の条件では金属イオン濃度および硝酸濃度による  $\text{NO}_2^-$  濃度増加への影響が小さくなることが示唆される結果を得た。令和 4 年度に実施した試験<sup>2-6)</sup>では、濃縮割合が 1/2 倍から 3 倍の照射試料について、濃縮割合および硝酸濃度または照射試料中の硝酸および金属硝酸塩からの寄与を合算した全硝酸イオン（以下、「全硝酸イオン」という）濃度をパラメータとした。全体的に濃縮割合および硝酸濃度（または全硝酸イオン濃度）が高くなると  $\text{NO}_2^-$  濃度の増加分がやや小さくなる傾向が見られたが、 $\text{NO}_2^-$  濃度の増加量はおおそ同程度であり、濃縮割合濃度および硝酸濃度（または全硝酸イオン濃度）の影響が小さくなる結果を得た。また、照射試料は濃縮模擬廃液を硝酸水溶液と超純水で希釈して調製したが、加熱濃縮しない模擬廃液と照射による  $\text{NO}_2^-$  濃度の増加傾向が異なる傾向が見られた。

令和 4 年度までの照射試験においては、照射時間が 4 hr の条件であり、データの拡充のため照射時間（または照射線量）条件をパラメータとした試験を実施することとした。また、濃縮模擬廃液を用いて調製した場合と模擬廃液の場合における  $\text{NO}_2^-$  濃度の増加への差が、照射前の  $\text{NO}_2^-$  濃度の影響である可能性を検討するため、照射前に予め  $\text{NaNO}_2$  を添加することで初期  $\text{NO}_2^-$  濃度をパラメータとした試験についても実施することとした。

### 2.4.2. 試験

#### 2.4.2.1. 試験条件

令和 4 年度の Run1~4 と同様の照射試料条件（濃縮割合および硝酸濃度）について、照射時間を 2 hr および 6 hr とした試験の条件を表 2.10 に示す。また、予め  $\text{NaNO}_2$  を添加することで初期  $\text{NO}_2^-$  濃度をパラメータとした試験の条件を表 2.11 に示す。初期  $\text{NO}_2^-$  濃度をパラメータとした試験については、照射時間は令和 4 年度までと同様の 4 hr とした。ここで、初期  $\text{NO}_2^-$  濃度をパラメータとすることとしたが、 $\text{NO}_2^-$  濃度は添加から時間経過により変化する。そのため、R5-Ir1~10 では照射の前日に照射試料を調製するのに対し、照射の当日に照射試料を調製する R5-Ir11 についても実施し、添加  $\text{NaNO}_2$  量が同じ条件でも初期  $\text{NO}_2^-$  濃度が異なる場合で、 $\text{NO}_2^-$  の生成に違いがあるかどうかについても確認することとした。表 2.10、11 の試験の実施にあたり、クロム線量計<sup>2-10)</sup> ( $1.0 \text{ mmol/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  を含む  $0.4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  水溶液) を照射試料として用い、照射試料への吸収線量率を測定した。

表 2.10 試験条件一覧 (R5-Ir1~8)

試験 No.	照射試料の組成		照射時間 [hr]
	濃縮割合	硝酸濃度 [mol/L]	
R5-Ir1	1/2 (希釈)	1, 2, 3, 4, 5, 6	2
R5-Ir2			6
R5-Ir3	1	2, 3, 4, 5, 6	2
R5-Ir4			6
R5-Ir5	2 (濃縮)	4, 5, 6	2
R5-Ir6			6
R5-Ir7	3 (濃縮)	6	2
R5-Ir8			6

表 2.11 試験条件一覧 (R5-Ir9~11)

試験 No.	濃縮割合	硝酸濃度 [mol/L]	添加 NaNO <sub>2</sub> 量 [mol/L]	照射時間 [hr]
R5-Ir9	1	2, 3, 4, 5, 6	0.012	4
R5-Ir10			0.024	4
R5-Ir11 <sup>*1</sup>			0.024	

※1： R5-Ir1~10 では照射前日に照射試料を調製したが、R5-Ir11 のみ照射当日に照射試料を調製。

### 2.4.2.2. 試験装置

図 2.25 に示す Co-60 ガンマ線照射装置を用いた。図 2.25 中の試料容器内がガンマ線の照射される対象となる。

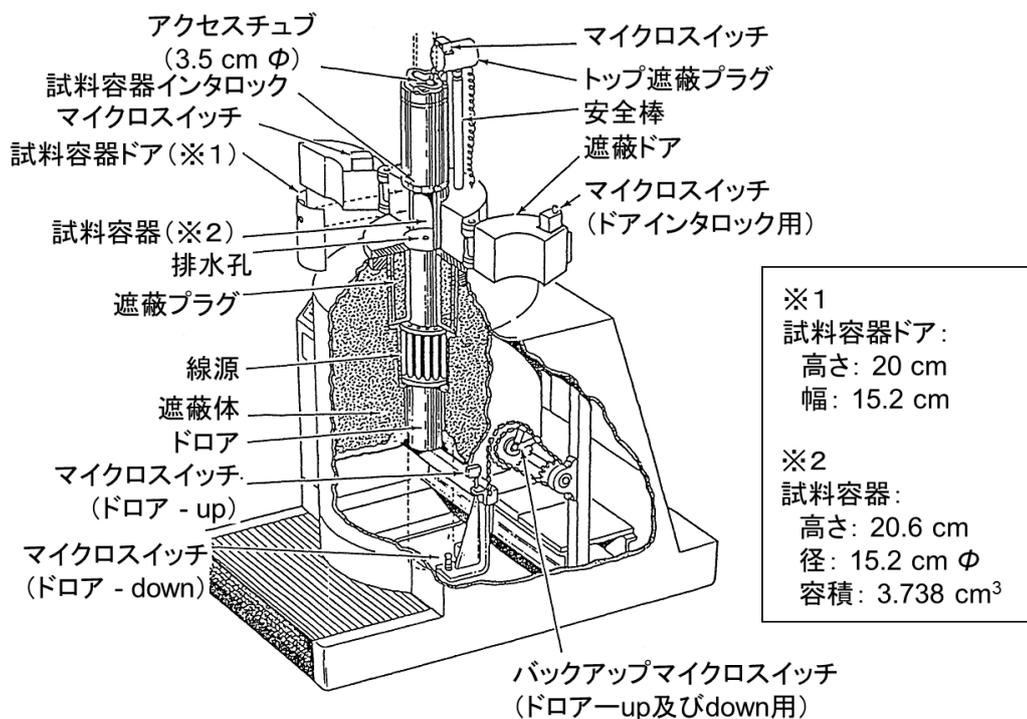


図 2.25 Co-60 ガンマ線照射装置の概略図

### 2.4.2.3. 試験方法

2.2.2 と同様に、濃縮模擬廃液を硝酸水溶液と超純水を用い、目的の硝酸濃度および金属イオン濃度になるように希釈することで試料を調製した。Run-Ir9~11 については  $\text{NaNO}_2$  も用いて照射試料を調製した。

照射試料 10 mL を 20mL ガラスバイアルに添加し、図 2.26 に示すようにバイアル固定器具に設置し、Co-60 ガンマ線照射装置に設置した。使用したバイアル固定器具は直径 15 cm であり、Co-60 ガンマ線照射装置の試料容器直径 15.2 cm に合わせて作成したもので、設置時の位置ずれが小さくなるようにしている。試験では硝酸濃度の異なる複数の照射試料に対してまとめて照射を行う。バイアル固定器具にはバイアルを設置可能なポケットが 8 か所あり、照射試料が 7 本以下となる場合には空のポケットに超純水 10 mL が入った 20mL ガラスバイアルをダミーとして設置した。

Cr 線量計を除く照射試料について、照射後に 0.5 mL を速やかに分取して 9.5 mL の 2 mol/L NaOH 水溶液と混合した。その後、孔径 0.2  $\mu\text{m}$  の PTFE フィルタでろ過を行うこ

とにより  $\text{NO}_2^-$ 濃度測定用のサンプル試料とした。これは 2.2.1.3 と同様に、 $\text{NO}_2^-$ 濃度の減少を防ぎ、沈殿を取り除くためである。なお、試験条件 (R5-Ir1~11) ごとに 1 試験ずつ実施した。

また、各照射試料において、ピペットを用いて 0.1 mL の照射試料を容器に添加し、添加前後の容器重量の差から密度を計算する、簡易的な密度測定を実施した。

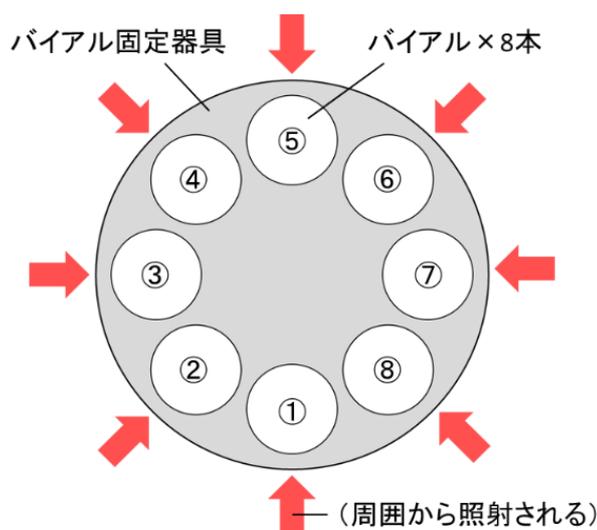


図 2.26 照射体系の概略 (上から見た図)

#### 2.4.2.4. 分析方法

##### (1) 照射試料中の亜硝酸イオンおよび元素並びに硝酸濃度測定

照射試料中の  $\text{NO}_2^-$ および元素 (Ru, Cs, Zr) 並びに硝酸の濃度はそれぞれ、2.2.2.4(1)および 2.2.1.4(2)並びに 2.2.1.4(3)と同様の方法で測定した。

##### (2) 吸収線量率測定

照射前後のクロム線量計の 350 nm における吸光度を UV-vis (島津製作所製、UV-2450) により測定した。20°Cにおける 0.4 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中の二クロム酸の照射による減少 G 値が 0.413 個/100eV<sup>2-10</sup>であることから、使用したクロム線量計の密度を 1.02 g/mL、照射前の二クロム酸濃度を 1 mmol/L として、照射前の吸光度に対する照射後の吸光度の比から減少した二クロム酸濃度を計算した。

### 2.4.3. 結果と考察

表 2.12 にクロム線量計での吸収線量率を示す。クロム線量計の吸収線量率は照射時間 2 hr では約 1.02 kGy/hr、照射時間 6 hr では約 1.09 kGy/hr であり、それぞれで位置ごとの差は小さいことを確認した。このため 1 回の試験において、各サンプルへの吸収線量は同程度であると考えられた。照射時間による吸収線量率の違いについて、調製と測定の誤差の範囲と考えられるが、データ数が少ないことから誤差の値は明確でない。照射時間が線量率測定に影響するかどうかについては、今後の課題としてデータ点を増やすことを検討している。

表 2.13～15 に各照射試料における濃縮割合、照射時間、硝酸、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度、密度、見かけの G 値のデータを示す。試料 No.は各試験 No.の後ろに同一試験内での通し番号を追加したものである。見かけの G 値 (表 2.13～15 中では G 値と表記) は、試験前後における NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の増加分 (収量) から計算した、単位吸収線量あたりの NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成量を表したものである。見かけの G 値の計算式(2-1)を以下に示す。

$$G = \frac{y \times 100eA}{\rho \times 1000D \times t} \quad (2-1)$$

$G$  : 見かけの G 値 [個/100eV]

$y$  : 試験前後における NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の増加分 (収量) [mol/L]

$e$  : 電気素量 ( $1.60 \times 10^{-19}$ ) [C]

$A$  : アボガドロ数 ( $6.02 \times 10^{23}$ ) [個/mol]

$\rho$  : 照射試料の密度 [g/mL]

$D$  : 吸収線量率 [Gy/hr]

$t$  : 照射時間 [hr]

図 2.27～30 は照射時間に対する NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の増加分をプロットしたものである。照射時間が長い (照射線量が大い) ほど、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の増加量が大いことがわかる。ただし、この図中には令和 4 年度のデータが混ざっており、その照射線量率の補正をしていない値である。照射時間および照射線量率を規格化して NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の増加量を比較するため、上記で計算した見かけの G 値のプロットを図 2.31～34 に示す。なお、吸収線量率の値として、R5-Ir1～8 には 1.05 kGy/hr を、令和 4 年度の試験には 1.2 kGy/hr を用いた。照射時間が 6 hr の条件でも見かけの G 値が小さくなる傾向が見られなかったことから、6 hr の照射では一定の値に近づいている様子はなく、この条件ではまだ照射時間を延ばすことで NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の増加量が大いとなると考えられた。また、見かけの G 値について、硝酸濃度と金属イオン濃度の両方が比較的高い場合 (濃縮割合 2 倍以上、硝酸濃度 5 mol/L 以上) では 6 hr 照射において高くなる傾向が見られたが、その他の条件では、令和 4 年度の結果と同様に金属イオン濃度や硝酸濃度は大い影響しないように見られた。

本試験では、放射線分解による  $\text{NO}_2^-$  の生成と同時に、硝酸や金属イオンとの反応により  $\text{NO}_2^-$  が消費されると考えられる。照射線量が大きい条件では、 $\text{NO}_2^-$  の酸化性の金属イオンが  $\text{NO}_2^-$  との反応で減少するため  $\text{NO}_2^-$  の減少が遅くなり、見かけの G 値が大きくなる傾向が表れる可能性は考えられる。ただし、試料ごとの  $\text{NO}_2^-$  濃度のばらつきも小さくないことから、今後の試験を進めるにあたっては再現性の確認も併せて実施する必要が考えられる。

$\text{NO}_2^-$  濃度の増加量と初期  $\text{NO}_2^-$  濃度のプロットを図 2.35 に示す。また、図 2.36 に図 2.35 の縦軸と横軸の範囲を変更したグラフを示す。図 2.35 中の令和 4 年度 (NaNO<sub>2</sub> 添加なし) は Run-Ir2-2~Run-Ir2-6 の照射時間、濃縮割合、硝酸濃度が同じ条件におけるデータのプロットを表している。NaNO<sub>2</sub> 添加なしに対して、R5-Ir9,10 では  $\text{NO}_2^-$  濃度の増加量が大幅に増加している。これは初期に NaNO<sub>2</sub> を添加することで、 $\text{NO}_2^-$  と反応する金属イオンが消費されるため、放射線分解で生成した  $\text{NO}_2^-$  の減少が比較的緩やかになったことが原因として考えられる。R5-Ir11 では照射による  $\text{NO}_2^-$  濃度の増加量が負の値となった。これは照射中における硝酸や金属イオンとの反応で消費される  $\text{NO}_2^-$  量が、照射により生成する  $\text{NO}_2^-$  量より多かったことが原因として考えられる。R5-Ir10,11 で照射後の  $\text{NO}_2^-$  濃度に大きな差がみられないことから、放射線分解による  $\text{NO}_2^-$  の生成に対し、照射前の  $\text{NO}_2^-$  濃度は影響するが、それは  $\text{NO}_2^-$  自体が  $\text{NO}_2^-$  を増加させるのではなく、溶液に含まれる  $\text{NO}_2^-$  濃度と反応する金属イオンが比較的少ないため、照射されている間の  $\text{NO}_2^-$  の減少が緩やかになることが原因である可能性が考えられた。このため、令和 4 年度に実施した模擬廃液を照射した試験では、濃縮模擬廃液から調製した  $\text{NO}_2^-$  濃度が低い (酸化性の金属イオンが多く存在していると考えられる) 試料に比べて  $\text{NO}_2^-$  濃度の増加量が大きくなったことが考えられる。

表 2.12 クロム線量計での吸収線量率

位置 (図 2.26)	吸収線量率 [kGy/hr]	
	照射時間 2 hr	照射時間 6 hr
①	1.00	1.09
②	1.00	1.08
③	1.00	1.08
④	1.05	1.08
⑤	1.05	1.08
⑥	1.05	1.09
⑦	1.02	1.10
⑧	1.02	1.11

表 2.13 照射試験結果データシート (R5-Ir1~4)

試料 No.	濃縮割合 [-]	照射時間 [hr]	硝酸濃度 [mol/L]		亜硝酸イオン濃度 [mol/L]		密度 [g/mL]	G 値 <sup>※2</sup> [100eV]
			目標値	実測値 <sup>※1</sup>	照射前	照射後		
R5-Ir1-1	1/2	2	1.0	1.0	1.0×10 <sup>-4</sup>	2.8×10 <sup>-4</sup>	1.08	0.76
R5-Ir1-2	1/2	2	2.0	1.9	2.0×10 <sup>-4</sup>	3.8×10 <sup>-4</sup>	1.10	0.75
R5-Ir1-3	1/2	2	3.0	2.9	2.0×10 <sup>-4</sup>	4.3×10 <sup>-4</sup>	1.14	0.91
R5-Ir1-4	1/2	2	4.0	3.9	2.5×10 <sup>-4</sup>	4.0×10 <sup>-4</sup>	1.17	0.56
R5-Ir1-5	1/2	2	5.0	5.0	2.2×10 <sup>-5</sup>	2.8×10 <sup>-4</sup>	1.17	1.02
R5-Ir1-6	1/2	2	6.0	6.0	2.2×10 <sup>-5</sup>	2.7×10 <sup>-4</sup>	1.21	0.94
R5-Ir2-1	1/2	6	1.0	0.9	6.2×10 <sup>-5</sup>	7.0×10 <sup>-4</sup>	1.10	0.89
R5-Ir2-2	1/2	6	2.0	1.9	5.7×10 <sup>-5</sup>	1.1×10 <sup>-3</sup>	1.13	1.37
R5-Ir2-3	1/2	6	3.0	2.9	4.1×10 <sup>-5</sup>	1.1×10 <sup>-3</sup>	1.17	1.34
R5-Ir2-4	1/2	6	4.0	4.0	2.5×10 <sup>-5</sup>	9.5×10 <sup>-4</sup>	1.21	1.17
R5-Ir2-5	1/2	6	5.0	5.0	1.5×10 <sup>-5</sup>	8.5×10 <sup>-4</sup>	1.24	1.03
R5-Ir2-6	1/2	6	6.0	6.0	3.6×10 <sup>-5</sup>	8.6×10 <sup>-4</sup>	1.22	1.04
R5-Ir3-1	1	2	2.0	1.9	2.4×10 <sup>-5</sup>	3.2×10 <sup>-4</sup>	1.18	1.16
R5-Ir3-2	1	2	3.0	2.9	2.2×10 <sup>-5</sup>	3.1×10 <sup>-4</sup>	1.20	1.09
R5-Ir3-3	1	2	4.0	3.9	3.5×10 <sup>-5</sup>	4.2×10 <sup>-4</sup>	1.23	1.46
R5-Ir3-4	1	2	5.0	5.0	4.0×10 <sup>-5</sup>	4.6×10 <sup>-4</sup>	1.24	1.54
R5-Ir3-5	1	2	6.0	6.0	3.5×10 <sup>-5</sup>	4.2×10 <sup>-4</sup>	1.30	1.36
R5-Ir4-1	1	6	2.0	1.9	1.6×10 <sup>-5</sup>	7.3×10 <sup>-4</sup>	1.16	0.94
R5-Ir4-2	1	6	3.0	2.9	2.6×10 <sup>-5</sup>	8.8×10 <sup>-4</sup>	1.21	1.08
R5-Ir4-3	1	6	4.0	3.9	2.6×10 <sup>-5</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>	1.23	1.24
R5-Ir4-4	1	6	5.0	5.0	3.1×10 <sup>-5</sup>	9.7×10 <sup>-4</sup>	1.27	1.14
R5-Ir4-5	1	6	6.0	6.0	3.1×10 <sup>-5</sup>	9.1×10 <sup>-4</sup>	1.30	1.04

※1：未照射の試料の硝酸濃度の実測値

※2：亜硝酸イオン濃度の増加分から、吸収線量率を 1.05 kGy/hr として計算した値

表 2.14 照射試験結果データシート (R5-Ir5~11)

試料 No.	濃縮割合 [-]	照射時間 [hr]	硝酸濃度 [mol/L]		亜硝酸イオン濃度 [mol/L]		密度 [g/mL]	G 値 <sup>※2</sup> [1/100eV]
			目標値	実測値 <sup>※1</sup>	照射前	照射後		
R5-Ir5-1	2	2	4.0	4.1	$9.8 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-4}$	1.47	0.91
R5-Ir5-2	2	2	5.0	5.1	$3.1 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-4}$	1.50	0.89
R5-Ir5-3	2	2	6.0	6.1	$8.9 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-4}$	1.53	1.16
R5-Ir6-1	2	6	4.0	3.9	$3.7 \times 10^{-5}$	$7.7 \times 10^{-4}$	1.40	0.80
R5-Ir6-2	2	6	5.0	4.9	$6.3 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-3}$	1.44	1.68
R5-Ir6-3	2	6	6.0	6.0	$6.3 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-3}$	1.43	1.43
R5-Ir7-1	3	2	5.0	4.9	$5.3 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-4}$	1.60	0.51
R5-Ir7-2	3	2	6.0	5.8	$7.4 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-4}$	1.59	0.47
R5-Ir8-1	3	6	5.0	4.8	$4.1 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-3}$	1.59	2.14
R5-Ir8-2	3	6	6.0	5.8	$8.8 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-3}$	1.58	1.88
R5-Ir9-1	1	4	2.0	2.0	$1.2 \times 10^{-3}$	$9.3 \times 10^{-3}$	1.20	15.5
R5-Ir9-2	1	4	3.0	3.0	$1.6 \times 10^{-3}$	$9.3 \times 10^{-3}$	1.24	14.1
R5-Ir9-3	1	4	4.0	4.1	$1.8 \times 10^{-3}$	$9.3 \times 10^{-3}$	1.29	13.4
R5-Ir9-4	1	4	5.0	5.1	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	1.30	16.4
R5-Ir9-5	1	4	6.0	6.1	$1.8 \times 10^{-3}$	$9.7 \times 10^{-3}$	1.34	13.5
R5-Ir10-1	1	4	2.0	2.0	$3.0 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-2}$	1.24	26.9
R5-Ir10-2	1	4	3.0	3.0	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-2}$	1.26	30.6
R5-Ir10-3	1	4	4.0	4.0	$2.8 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-2}$	1.30	26.0
R5-Ir10-4	1	4	5.0	5.1	$3.6 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-2}$	1.32	23.6
R5-Ir10-5	1	4	6.0	6.1	$3.2 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-2}$	1.35	18.1
R5-Ir11-1	1	4	2.0	2.0	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$	1.21	-10.8
R5-Ir11-2	1	4	3.0	3.0	$2.3 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$	1.24	-9.35
R5-Ir11-3	1	4	4.0	4.0	$2.3 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2}$	1.27	-3.21
R5-Ir11-4	1	4	5.0	5.1	$2.4 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-2}$	1.32	-9.09
R5-Ir11-5	1	4	6.0	6.1	$2.4 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-2}$	1.33	-8.36

※1：未照射の試料の硝酸濃度の実測値

※2：亜硝酸イオン濃度の増加分から、吸収線量率を 1.05 kGy/hr として計算した値

表 2.15 照射試験結果データシート (R4 年度実施試験 Ir1~4)

試料 No.	濃縮割合 [-]	照射時間 [hr]	硝酸濃度 [mol/L]		亜硝酸イオン濃度 [mol/L]		密度 [g/mL]	G 値 <sup>※2</sup> [1/100eV]
			目標値	実測値 <sup>※1</sup>	照射前	照射後		
Run-Ir1-1	1/2	4	1.0	1.0	$2.7 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-4}$	1.07	1.07
Run-Ir1-2	1/2	4	2.0	2.0	$3.8 \times 10^{-5}$	$7.8 \times 10^{-4}$	1.12	1.32
Run-Ir1-3	1/2	4	3.0	3.0	$5.4 \times 10^{-5}$	$8.4 \times 10^{-4}$	1.15	1.38
Run-Ir1-4	1/2	4	4.0	4.1	$6.9 \times 10^{-5}$	$7.6 \times 10^{-4}$	1.18	1.17
Run-Ir1-5	1/2	4	5.0	5.1	$5.4 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-4}$	1.22	1.00
Run-Ir1-6	1/2	4	6.0	6.1	$6.4 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-4}$	1.24	0.85
Run-Ir2-1	1	4	1.7	1.7	$6.6 \times 10^{-5}$	$7.1 \times 10^{-4}$	1.19	1.08
Run-Ir2-2	1	4	2.0	2.0	$7.1 \times 10^{-5}$	$7.2 \times 10^{-4}$	1.21	1.08
Run-Ir2-3	1	4	3.0	3.0	$1.1 \times 10^{-4}$	$6.8 \times 10^{-4}$	1.24	0.93
Run-Ir2-4	1	4	4.0	4.0	$1.6 \times 10^{-4}$	$6.9 \times 10^{-4}$	1.28	0.83
Run-Ir2-5	1	4	5.0	5.1	$7.5 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^{-4}$	1.31	0.89
Run-Ir2-6	1	4	6.0	6.1	$1.0 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-4}$	1.32	0.76
Run-Ir2-7 (模擬廃液原液)	1	4	2.0	1.9	$4.2 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-3}$	1.20	3.51
Run-Ir3-1	2	4	3.3	3.5	$1.4 \times 10^{-4}$	$8.3 \times 10^{-4}$	1.44	0.96
Run-Ir3-2	2	4	4.0	4.2	$1.2 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^{-4}$	1.46	0.91
Run-Ir3-3	2	4	5.0	5.2	$1.8 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-4}$	1.51	0.82
Run-Ir3-4	2	4	6.0	6.2	$1.9 \times 10^{-4}$	$8.2 \times 10^{-4}$	1.51	0.83
Run-Ir4-1	3	4	5.0	5.5	$3.4 \times 10^{-4}$	$7.7 \times 10^{-4}$	1.66	0.53
Run-Ir4-2	3	4	6.0	6.1	$2.6 \times 10^{-4}$	$7.6 \times 10^{-4}$	1.67	0.61

※1：未照射の試料の硝酸濃度の実測値

※2：亜硝酸イオン濃度の増加分から、吸収線量率を 1.2 kGy/hr として計算した値

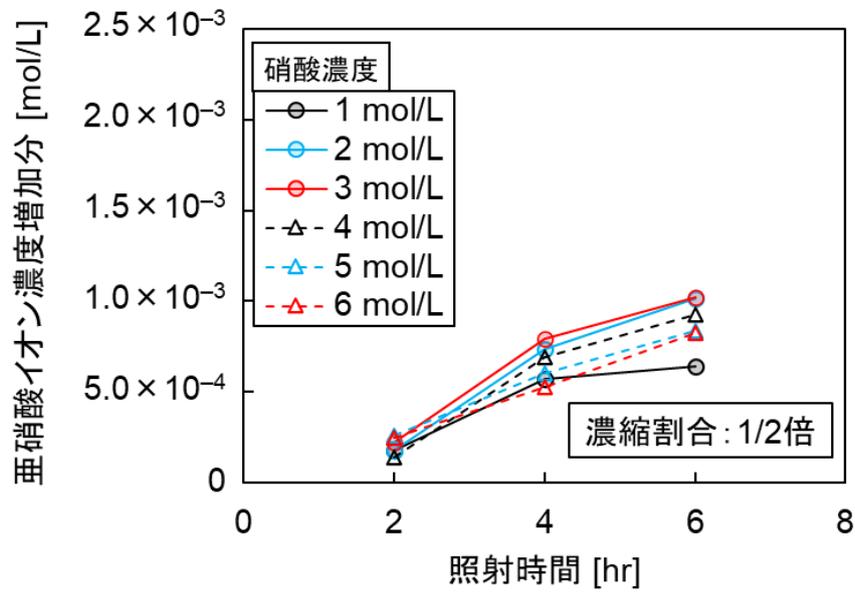


図 2.27 照射による亜硝酸イオン濃度の増加分（濃縮割合 1/2 倍）

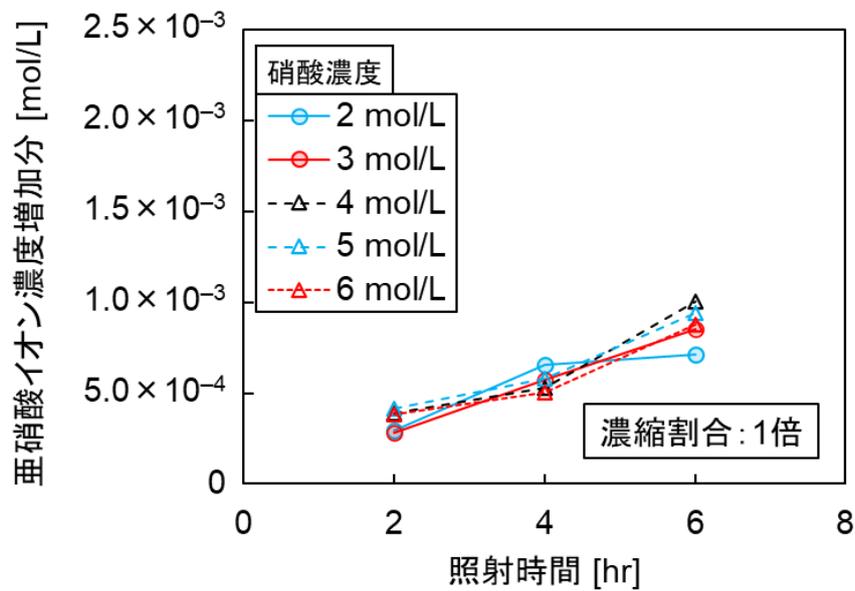


図 2.28 照射による亜硝酸イオン濃度の増加分（濃縮割合 1 倍）

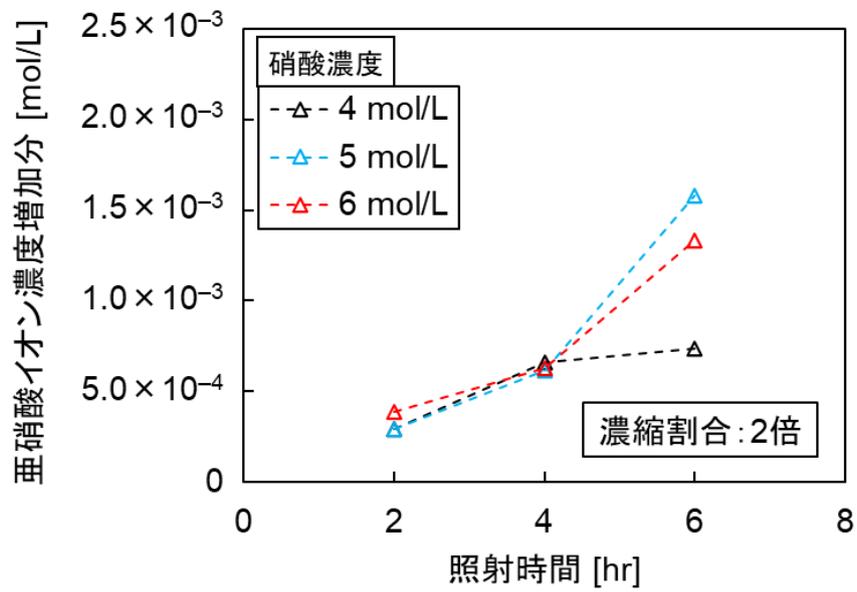


図 2.29 照射による亜硝酸イオン濃度の増加分（濃縮割合 2 倍）

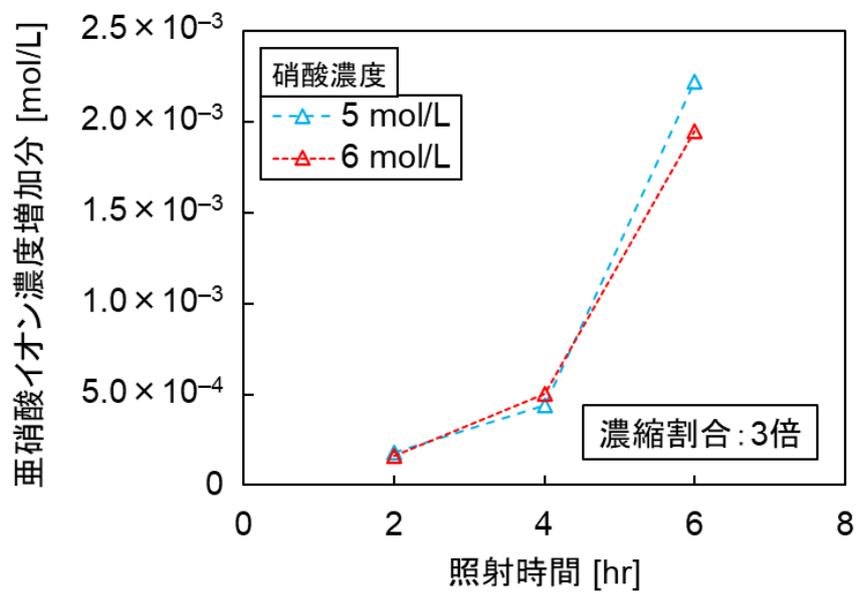


図 2.30 照射による亜硝酸イオン濃度の増加分（濃縮割合 3 倍）

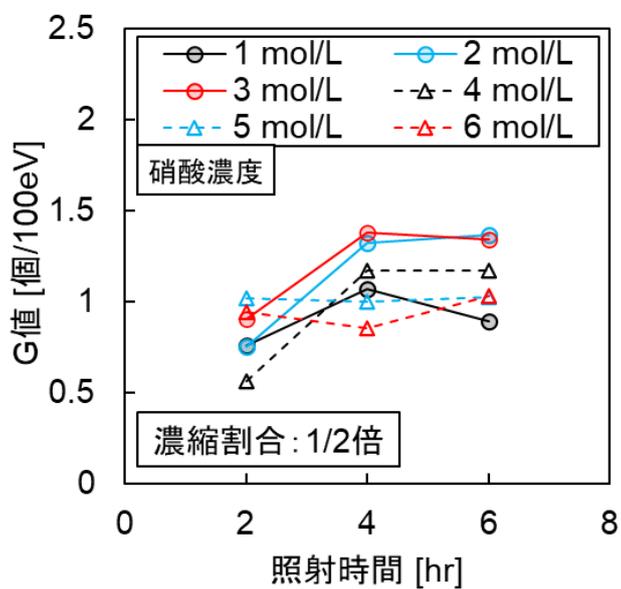


図 2.31 照射による亜硝酸イオンの見かけの G 値 (濃縮割合 1/2 倍)

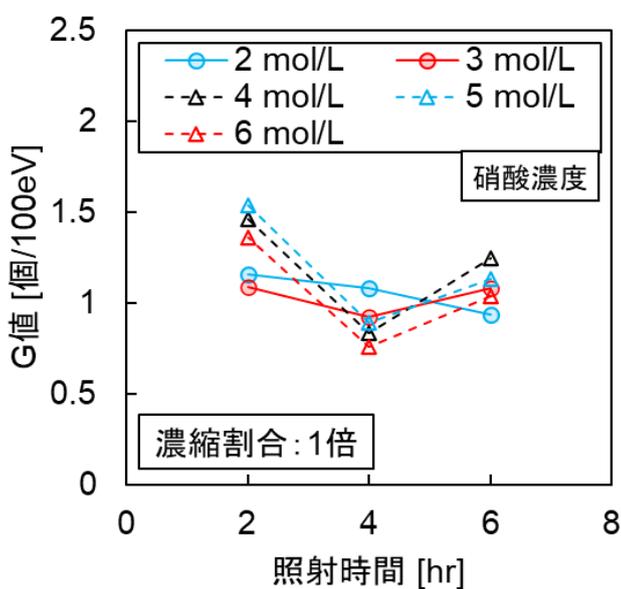


図 2.32 照射による亜硝酸イオンの見かけの G 値 (濃縮割合 1 倍)

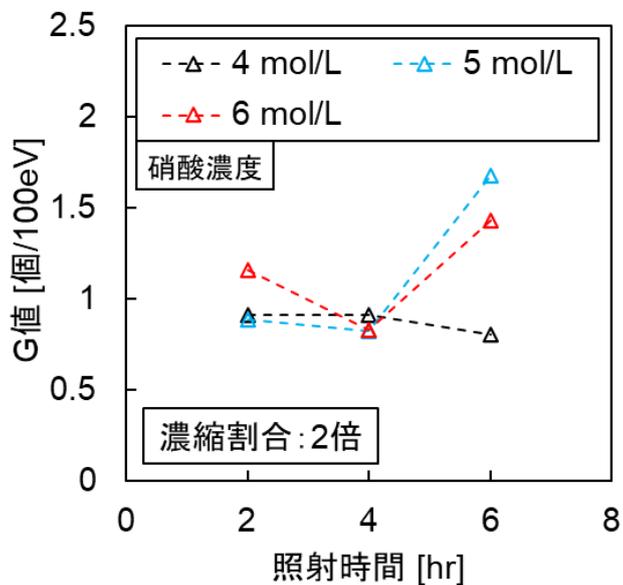


図 2.33 照射による亜硝酸イオンの見かけの G 値（濃縮割合 2 倍）

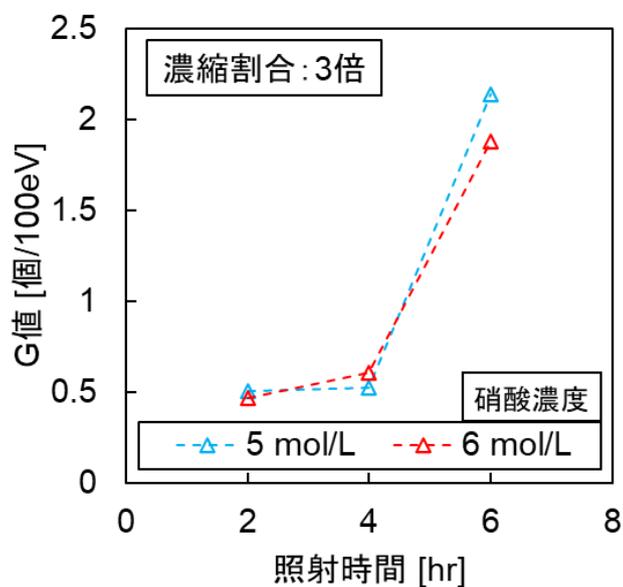


図 2.34 照射による亜硝酸イオンの見かけの G 値（濃縮割合 3 倍）

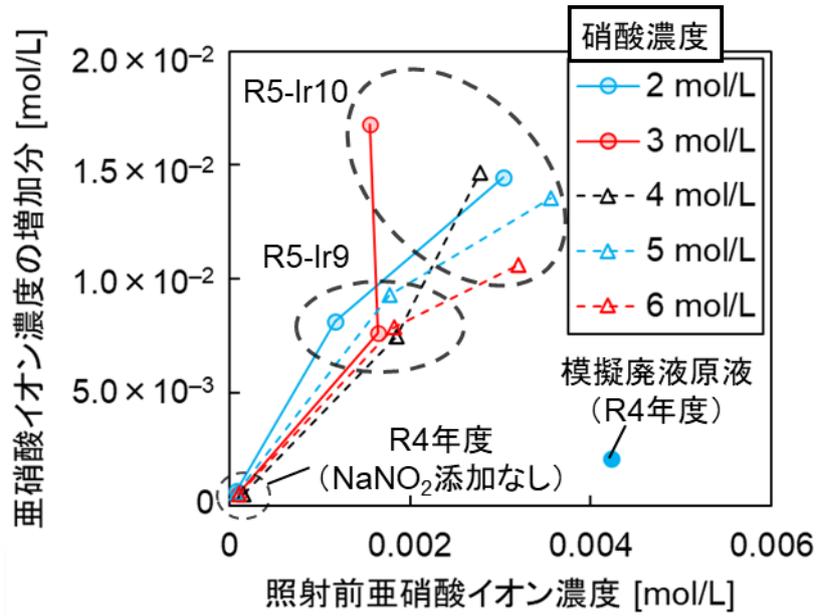


図 2.35 照射による亜硝酸イオン増加への初期亜硝酸イオン濃度の影響

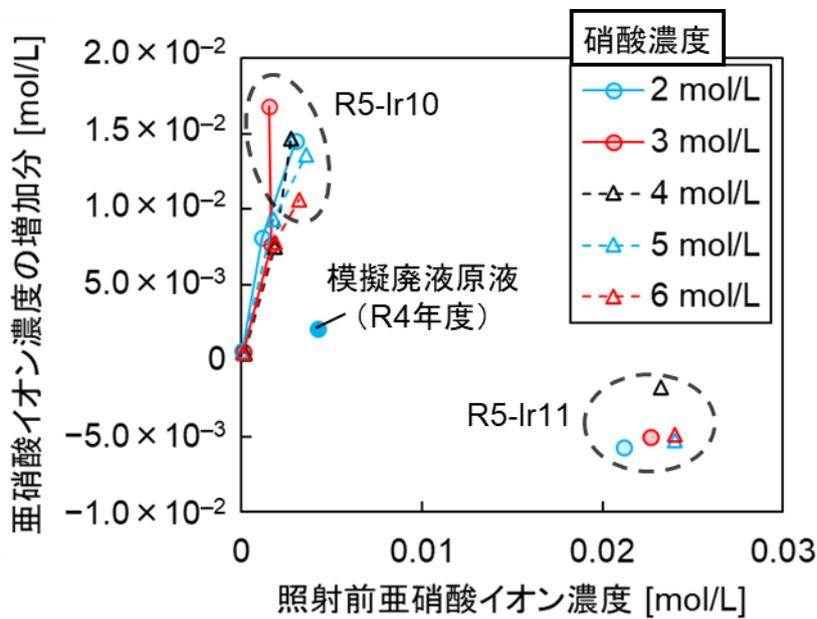


図 2.36 照射による亜硝酸イオン増加への初期亜硝酸イオン濃度の影響 (表示範囲変更)

## 2.5. 本章の総括

本章において、Ru の気相移行抑制効果の確認および実廃液中での NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の挙動を把握するために必要な試験条件を検討するとともに試験を実施した。試験結果の概要を以下にまとめる。

### 【幅広い溶液・加熱条件下での Ru の気相移行抑制効果の確認】

- ・ 加熱密度を小さくし、沸騰が緩やかな条件において、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>による揮発性 Ru の移行抑制効果を確認する試験を実施した。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>を添加しない条件では同程度の Ru の移行が見られたが、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>を添加した場合、加熱密度が小さい条件の方が Ru が減少する傾向が見られた。

### 【実廃液中での亜硝酸減少挙動の評価】

- ・ 加熱条件が異なる条件において NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の減少を確認する試験を実施した。温度が高くなることで、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の減少速度が大きくなり、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の減少が緩やかになる濃度が高くなる傾向が見られた。ただし、沸騰による NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度の減少への影響はみられなかった。

### 【実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価】

- ・ 照射時間を 6 hr（照射線量：6.3 kGy）まで大きくする試験を実施した結果、照射時間を長く（照射線量を大きく）するほど NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度が大きくなる傾向が確認された。より照射時間を長く（照射線量を大きく）することで NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度が大きくなると考えられた。
- ・ 見かけの G 値について、硝酸濃度と金属イオン濃度の両方が比較的高い場合（濃縮割合 2 倍以上、硝酸濃度 5 mol/L 以上）では 6 hr 照射において高くなる傾向が見られたが、その他の条件では、令和 4 年度の結果と同様に金属イオン濃度や硝酸濃度は大きく影響しないように見られた。
- ・ NaNO<sub>2</sub> を添加することで照射前の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度を高くした条件において、照射による NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の増加が大きくなることが確認された。ただし、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>自体が NO<sub>2</sub><sup>-</sup>を増加させるのではなく、溶液に含まれる NO<sub>2</sub><sup>-</sup>と反応する金属イオンが減少することで、照射中の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の減少が緩やかになることが原因である可能性が考えられた。

## 2.6. 参考文献

- 2-1) 「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).
- 2-2) M. Philippe et al, "Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Storage Tanks," Proc. 21st DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference, NUREG/CP--0116-vol.2, p.831-843 (1990).
- 2-3) 日本原子力研究開発機構, 「平成 30 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」 (2019).
- 2-4) R.Yoshida et al., "Restraint effect of coexisting nitrite ion in simulated high level liquid waste on releasing volatile ruthenium under boiling condition," Journal of Nuclear Science and Technology, **58** [2], p.145-150 (2021).
- 2-5) 日本原子力研究開発機構, 「令和 3 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等」 (2022).
- 2-6) 日本原子力研究開発機構, 「令和 4 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等」 (2023).
- 2-7) 宮田敬士他, 六ヶ所再処理工場の確率論的安全評価, (II) 高レベル濃縮廃液沸とう事故の発生頻度評価 (内的事象), 日本原子力学会和文論文誌, **7** [2], pp.85-99 (2008).
- 2-8) 日本原子力研究所, 「分離法の開発; 群分離プロセス前処理工程におけるコロイドの生成防止及び除去」, JAERI-Research 97-046 (1997).
- 2-9) 日本化学会, 「化学便覧 改訂 4 版 基礎編 II」, 丸善 (1993).
- 2-10) S. A. Kanakchi et al., "Radiation chemistry of the bichromate dosimetric system," Radiation Physics and Chemistry, **32** [3], p.541-544 (1988).

### 3. 気相中での Ru の移行挙動の把握：硝酸および NO<sub>x</sub> 雰囲気下でのガス状 Ru 化合物の分解・沈着挙動の把握

#### 3.1. 概要

蒸発乾固事故時には、高レベル廃液中の水や硝酸の蒸発に伴って、RuO<sub>4</sub> 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。<sup>3-1)</sup> 先行研究では、乾固段階を考慮した気相条件として、NO<sub>x</sub> が含まれる 300 °C までの温度条件を設定し、RuO<sub>4</sub> の分解挙動を評価することで、気相中での Ru の移行挙動に関する科学的・技術的知見を収集・蓄積している。<sup>3-2,3)</sup> 従来の研究結果によれば、室温付近では RuO<sub>4</sub> の分解は遅く、かつ事故進展の中で RuO<sub>4</sub> の放出が起こるような温度領域 (120~250 °C) では共存ガスとして生じる硝酸や NO<sub>x</sub> が RuO<sub>4</sub> を強く安定化するため、気相での分解は遅いことが示されている。<sup>3-4,5)</sup> 一方で、令和 4 年度に実施された先行研究<sup>3-3)</sup>においては、Ru の移行経路の材質が移行挙動に影響を与え、反応性が高い壁面材料の場合には壁面沈着が促進される可能性を指摘している。蒸発乾固事故において生ずる硝酸蒸気や NO<sub>x</sub> が RuO<sub>4</sub> を安定化することを考慮すると、分解を促進する壁面と、分解を抑制する硝酸蒸気という、相反する効果が現れることが考えられる。このような蒸発乾固事故に特徴的な条件の下での Ru の挙動については実験データが不足した状態にある。以上を踏まえ、本研究では、硝酸、NO<sub>x</sub> を含む気相条件の下での様々な材料に対する Ru の沈着挙動に関するデータを取得した。

## 3.2. 試験

### 3.2.1. 試験装置

試験装置として Ru 沈着試験装置(図 3.1)を製作し用いた。本装置は気体状  $\text{RuO}_4$  および任意の組成の硝酸含有水蒸気を定常的に発生させ、フローセル(図中 Quartz cell)中の気体を UV-Vis 分光分析することが可能な装置である。フローセル内の温度制御は恒温槽を用いて行う。ホウケイ酸ガラス製の組立式フローセルに試験片を入れ、そこに気体状  $\text{RuO}_4$ 、硝酸蒸気、水蒸気、空気からなる検体ガスを供給し、経路を閉じることで試験系を密封する。恒温槽内に UV 分光器および光源から光ファイバーケーブル通し、セル内の UV 吸収スペクトルを取得する。UV スペクトルの経時変化から、 $\text{RuO}_4$  の減少速度を評価する。今回の試験では、フローセルには PIKE Technologies のガスセル(短光路 HT ガスセル 光路長 100 mm)と、同社製の石英窓( $\text{SiO}_2$  160-1355)を用いた。石英窓とガスセル間のパッキン材には PTFE を用いた。

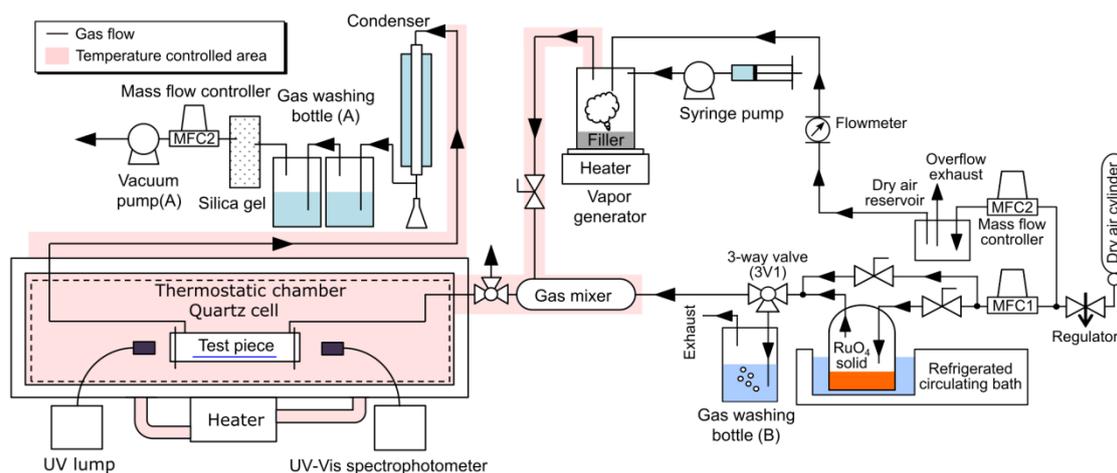


図 3.1 Ru 沈着試験装置の概略図

### 3.2.2. 試験条件

Ru の沈着挙動を評価するための気相条件として、蒸発乾固事故に特徴的な気相条件（硝酸蒸気、水蒸気を含む）での試験を行った。硝酸および水の化学当量は、先行研究<sup>3-5)</sup>において RuO<sub>4</sub> の分解が観測されなかった条件(130 °C、Ru に対し硝酸 100 当量)を設定した。材料検体の条件として、実施設での移行経路に存在すると思われる材料を用いて試験を行った（表 3.1）。具体的には、ステンレス鋼（SUS304）、ペイント剤（エポキシ塗料）を用いた。また比較対象として、ホウケイ酸ガラスを用いた。試験回数は各条件で 1 回とした。先行研究<sup>3-6)</sup>との比較のため、P\_40 および S\_40 試験を行った。塗料としては先行研究<sup>3-6)</sup>にエポキシ塗料との記載があるため、汎用品のエポキシ塗料(アサヒペン、水性 2 液型エポキシ樹脂塗料)を用いた。なお、先行研究<sup>3-6)</sup>での記載は以下の通りである。

---

*The objective was to study the stability and the reactivity of RuO<sub>4</sub>(g) towards two specific substrates (stainless steel and epoxy paints) present in the French PWRs containment buildings.*

---

ホウケイ酸ガラスについては試験に用いたフローセルの容器を検体として扱った。SUS については、SUS304（冷間圧延ステンレス鋼帯，表面仕上：H，日新製鋼製，0-11-0Q-731-6095-010，厚さ 0.05 mm）を用いた。これは 2013 年度まで実施された三者共同研究<sup>3-7)</sup>で用いられた SUS ライナーと同じ素材である。組成は以下の通りである。

C = 0.0058%, Si = 0.57%, Mn = 0.79%, P = 0.035%, S = 0.003%, Ni = 8.48%, Cr = 18.16%

材料検体および装置の前処理として、ホウケイ酸ガラス、PTFE、SUS304 についてはイソプロパノールによる脱脂と 3 mol/L 硝酸による洗浄を行い、超純水でリンスした。ペイント材については、塗布後に乾燥させたものをそのまま使用した。

今回の試験では材料検体ごとに表面積が異なる。各材料で同じ表面積としなかったのは、今回の試験の仕様上の制限によるものである。試験では材料の出し入れのためにセル内を開閉する必要があるが、開閉部の密封にはパッキン材の使用が求められる。パッキンに利用可能な材料のうち化学的に安定（反応性が低い）ものとして PTFE を選択したものの、条件によってはパッキン材への沈着は避けられない。そのため、RuO<sub>4</sub> との反応性が低いと考えられる材料検体については表面積を大きくし、パッキン材の影響を相対的に抑えるようにした。また、フローセルの材質も 1 つの検体として扱うこととしたため、フローセルの内部表面積をホウケイ酸ガラスの検体の表面積とした。

表 3.1 Ru 沈着試験(R5)条件一覧

試験 I.D.	材料検体	Ru 供給見込み量 (mol/min)	硝酸 (eq. vs Ru)	水蒸気 (eq. vs Ru)	温度 (°C)	材料表面積 (m <sup>2</sup> )
B_130	ホウケイ酸ガラ ス	1.7×10 <sup>-7</sup>	100	10000	130	1.42×10 <sup>-2</sup> *1
B_40	ホウケイ酸ガラ ス	1.7×10 <sup>-7</sup>	-	-	40	1.42×10 <sup>-2</sup> *1
S_130	SUS304	1.7×10 <sup>-7</sup>	100	10000	130	4.68×10 <sup>-2</sup> *2
S_40	SUS304	1.7×10 <sup>-7</sup>	-	-	40	4.68×10 <sup>-2</sup> *2
P_130	エポキシ塗料	1.7×10 <sup>-7</sup>	100	10000	130	4.14×10 <sup>-3</sup> *3
P_40	エポキシ塗料	1.7×10 <sup>-7</sup>	-	-	40	4.14×10 <sup>-3</sup> *3

\*1 フローセルの内部表面積を円筒として計算( $S = 2\pi rh + 2\pi r^2$ ,  $r = 19\text{ mm}$ ,  $h = 100\text{ mm}$ )

\*2 SUS304 検体の寸法： 90 mm × 260 mm 表裏 2 面につき、 $90 \times 260 \times 2 \times 10^{-6}$  厚は 0.05 mm のため  
無視

\*3 エポキシ塗料の検体の寸法： 76 mm × 26 mm, 厚さ 0.9 mm 表裏 2 面につき、 $76 \times 26 \times 2 \times 10^{-6}$   
 $+ 76 \times 0.9 \times 2 \times 10^{-6} + 26 \times 0.9 \times 2 \times 10^{-6}$

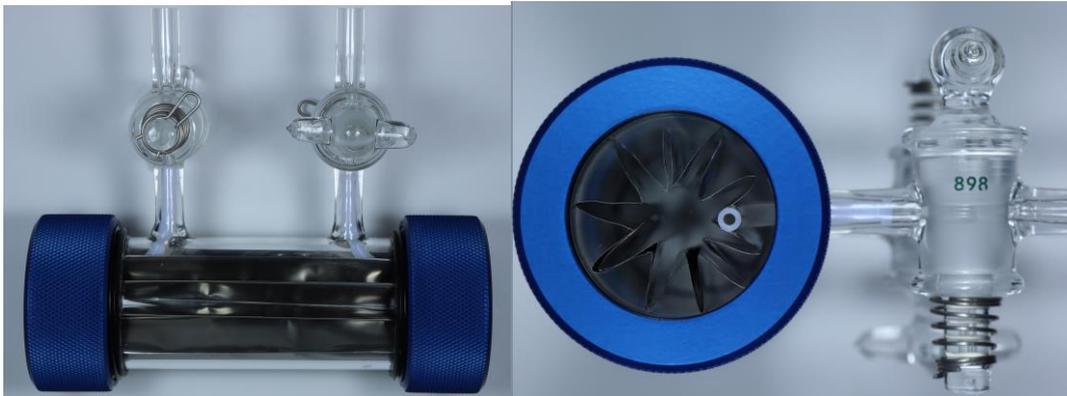


図 3.2 Ru 沈着試験装置の概略図 (材料検体：SUS304)



図 3.3 Ru 沈着試験装置の概略図 (材料検体：エポキシ塗料)

### 3.2.3. 試験方法

セル内に材料検体を設置し、石英窓でセルを閉じる。その後、光学系を調整し、光軸合わせ等の操作を行った。その後、恒温槽内が一定温度になるよう一定時間エイジングした。恒温槽やリボンヒーター等の加熱部の温度が目標値で安定したことを確認した後に、 $\text{RuO}_4$  を含まない検体ガスを供給し、系を平衡化した。その間、 $\text{RuO}_4$  の供給速度を評価するため、ガス吸収瓶（図 3.1 中の Gas washing bottle B）に  $\text{RuO}_4$  を 10 分間供給した。その後、セル内に  $\text{RuO}_4$  を含む検体ガスを供給し、UV スペクトルから系内が定常状態に達したことを確認し、バルブ操作によってセル内を密封した。密封後の Ru スペクトルの経時変化を観測し、 $\text{RuO}_4$  の減少挙動を評価した。セル内を密閉した後に、もう一度  $\text{RuO}_4$  の供給速度を評価するため、ガス吸収瓶（図 3.1 中の Gas washing bottle A）に  $\text{RuO}_4$  を 10 分間供給した。S\_130 試験、S\_40 試験については、材料検体に沈着した Ru を、ペルオキソ二硫酸カリウム/水酸化カリウム水溶液を用いて回収し、溶液を遠心分離およびメンブレンフィルタにて前処理を行い、ICP-MS で分析することにより沈着量を評価した。

### 3.2.4. 取得する試験データおよび解析方法

UV 分光分析によって得られたスペクトルから、各々の検体を入れた際の  $\text{RuO}_4$  の減少挙動を観測した。UV 分光分析において  $\text{NO}_2$  や  $\text{HNO}_3$  等による測定妨害が生じた場合には、スペクトル分離計算<sup>3-5)</sup>によってその影響を緩和した。材料検体の寸法と Ru の見込み供給量の関係から、単位面積当たりの沈着速度( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )等を求めた。 $\text{RuO}_4$  の自己触媒的分解が観測された場合には初速度から単位面積当たりの沈着速度を得た。各々の材料検体に対する Ru の沈着速度を比較することで、実施設の移行経路で想定される様々な材料に対する  $\text{RuO}_4$  の反応性の高さを相対的に評価した。

## 3.3. 結果

### 3.3.1. 硝酸蒸気存在下での $\text{RuO}_4$ のホウケイ酸ガラスへの沈着挙動(B\_130 試験)

B\_130 試験は、硝酸蒸気中、130 °Cにおけるホウケイ酸ガラスへの  $\text{RuO}_4$  の沈着挙動を評価するための試験である。図 3.4～図 3.7 に B\_130 試験で取得した UV スペクトルおよびスペクトル分離の例を、図 3.8 に Ru の残存率の経時変化を示す。グラフ中の凡例の意味は以下の通りである。

Separated  $\text{HNO}_3$  spectrum : スペクトル分離計算によって得られた  $\text{HNO}_3$  吸収スペクトル

Separated  $\text{NO}_2$  spectrum : スペクトル分離計算によって得られた  $\text{NO}_2$  の吸収スペクトル

Separated  $\text{RuO}_4$  spectrum : スペクトル分離計算によって得られた  $\text{RuO}_4$  の吸収スペクトル

Experimental spectrum : 実験結果スペクトル

Synthetic spectrum : スペクトル分離計算によって得られた合成スペクトル

Difference spectrum : Synthetic spectrum と、Experimental spectrum 差分のスペクトル

概ねスペクトル分離は良好な結果を示した。30 分の試験時間で  $\text{RuO}_4$  の減少率は概ね 5% 程度であった。試験後にセル本体と窓材を密着させるための PTFE 製のパッキンへの沈着が観測されたことから、残存率の値は、ホウケイ酸ガラスへの沈着の他、パッキン材やガラスコックのスリガラス等への沈着が加算されたものであると推察される。それ故、今回の気相条件の下では、実際のホウケイ酸ガラスへの沈着はより遅いものと考えられる。

B\_130 試験では、凝縮性ガスを供給していることから、試験終了後の室温環境で凝縮液が生じ、そこへ Ru が移行した可能性がある。このような条件下では、壁面沈着量の評価が難しいことから、Ru の見込み供給量と、UV 分光分析の結果から、Ru の沈着量や沈着速度を評価した。表 3.2 に結果を示す。上述の通り、ここで示す沈着速度はパッキン材に対する沈着も含んだ結果であるため、実際の数値はより小さいと考えられる。

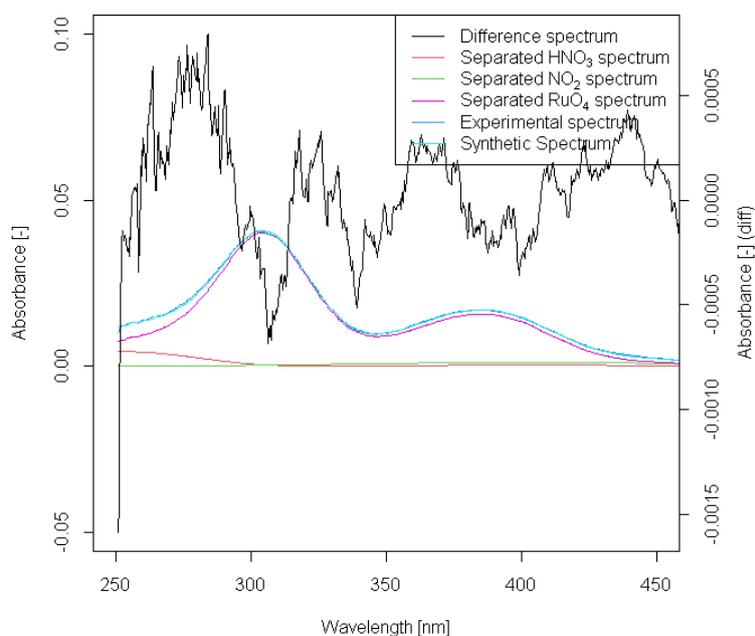


図 3.4 B\_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(0 min)

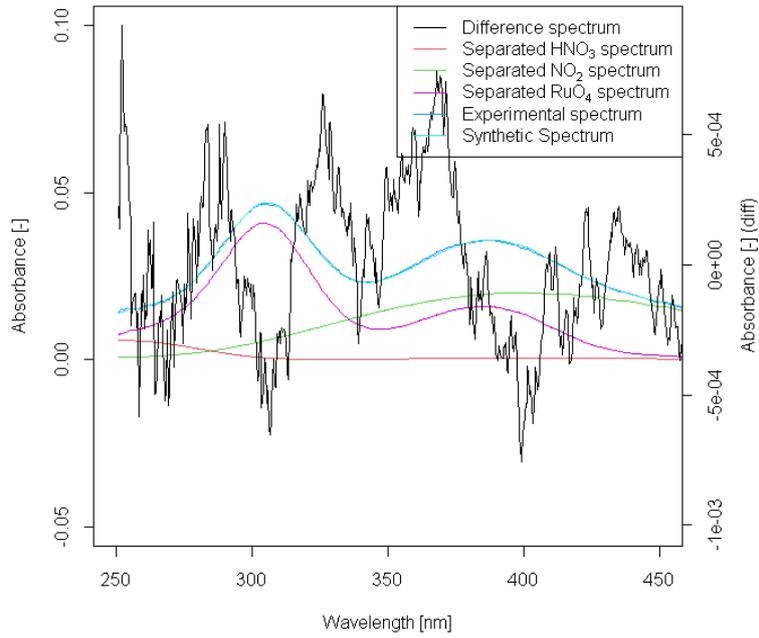


図 3.5 B\_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(10 min)

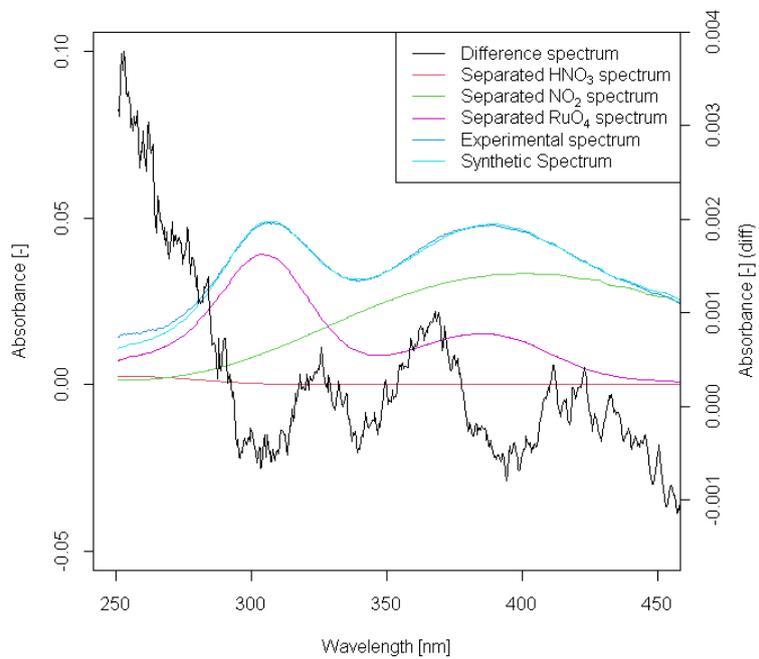


図 3.6 B\_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(20 min)

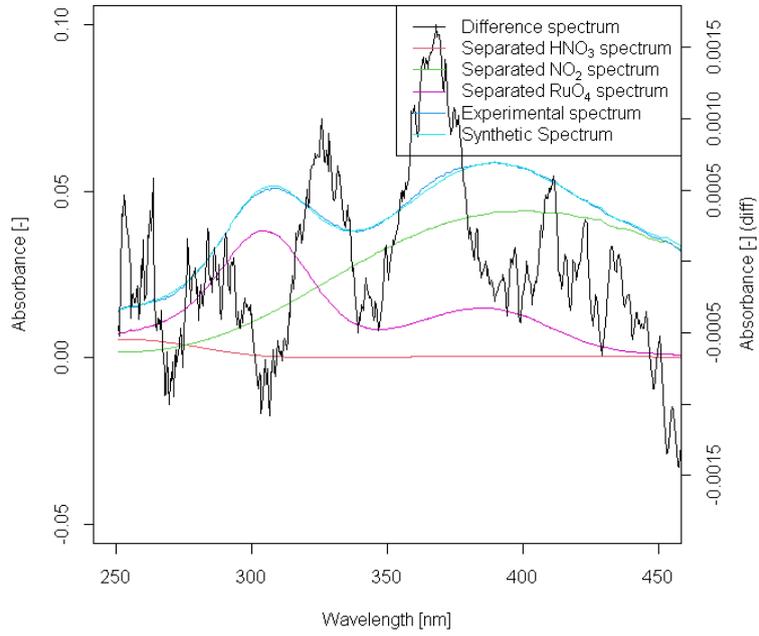


図 3.7 B\_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(30 min)

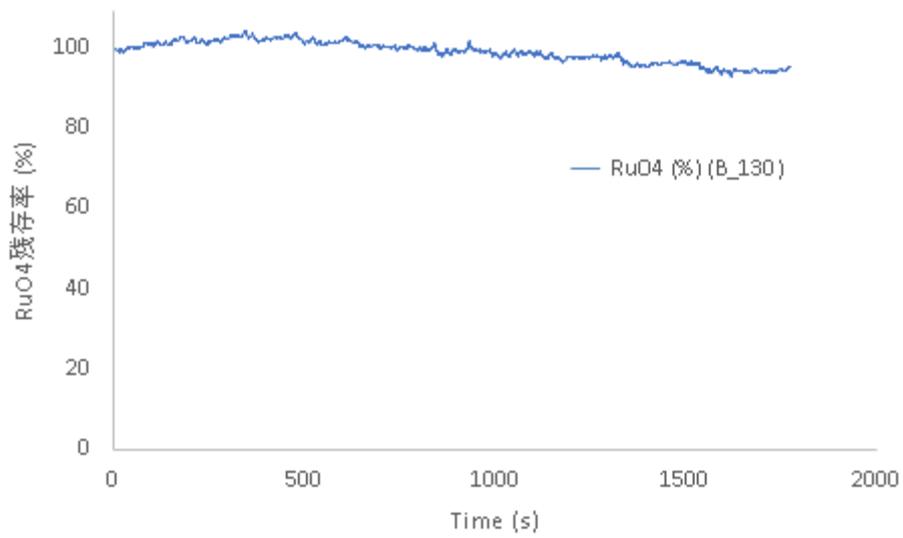


図 3.8 B\_130 試験における RuO<sub>4</sub> 残存率の経時変化

表 3.2 B\_130 試験結果

評価項目	単位	B_130 結果
ガス吸収液_測定前	ppb	$1.1 \times 10^3$
ガス吸収液_測定後	ppb	$1.1 \times 10^3$
吸収液量	ml	200
ガス吸収液への検体ガス供給時間	s	600
吸収液中 Ru	mol	$2.13 \times 10^{-6}$
Ru 供給速度	mol/s	$3.55 \times 10^{-9}$
吸引ガス流速	NL/s	$3.33 \times 10^{-3}$
滞留時間 (温度無視)	s	34
分光セル体積	L	0.113
検体ガス中 Ru 濃度	mol/L	$1.07 \times 10^{-6}$
セル中 Ru 量 (供給量ベース)	mol	$1.21 \times 10^{-7}$
沈着 Ru 見込み量	mol	$6.04 \times 10^{-9}$
検体表面積	m <sup>2</sup>	$1.42 \times 10^{-2}$
Ru 沈着密度	mol/m <sup>2</sup>	$4.13 \times 10^{-7}$
データ測定停止時間	s	1800
測定停止時間における RuO <sub>4</sub> 残存率	%	95

### 3.3.2. 乾燥空気下での RuO<sub>4</sub> のホウケイ酸ガラスへの沈着挙動(B\_40 試験)

B\_40 試験は、乾燥空気中、40 °Cにおけるホウケイ酸ガラスへの RuO<sub>4</sub> の沈着挙動を評価するための試験である。図 3.9 に B\_40 試験で取得した UV スペクトルの経時変化を、図 3.10 に Ru の残存率の経時変化を示す。約 30 分の試験時間で RuO<sub>4</sub> の減少率は概ね 10%程度であった。B\_130 試験と同様に、試験後にセル本体と窓材を密着させるための PTFE 製のパッキンへの沈着が観測されたことから、この残存率の値は、ホウケイ酸ガラスへの沈着の他、パッキン等への沈着が加算されたものであると推察される。それ故、今回の気相条件の下では、ホウケイ酸ガラスへの沈着はより遅いものと考えられる。

B\_40 試験においても、ガス吸収瓶 (図 3.1 Gas washing bottle (A)) で回収された Ru の量と、UV 分光分析の結果から、Ru の沈着量や沈着密度を評価した。表 3.3 に結果を示す。ただし、上述の通り、ここで示す数値はパッキン材に対する沈着も含んだ結果であるため、実際の数値はより小となると考えられる。

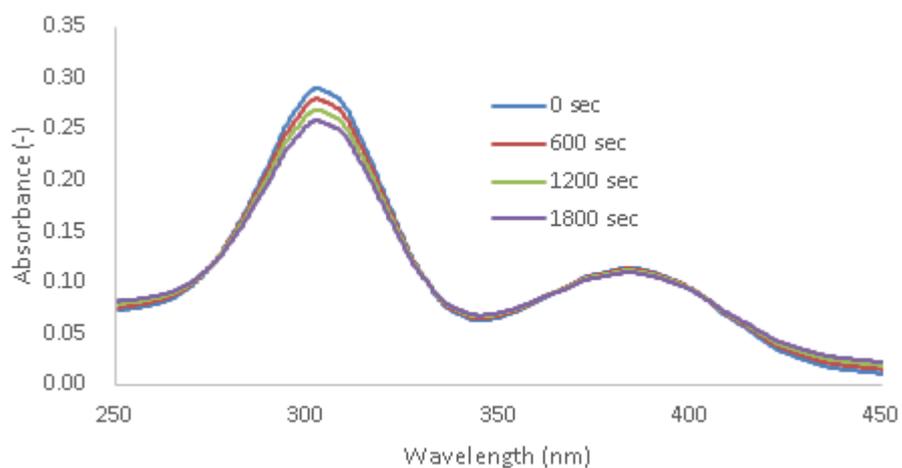


図 3.9 B\_40 試験における UV 吸収スペクトルの経時変化

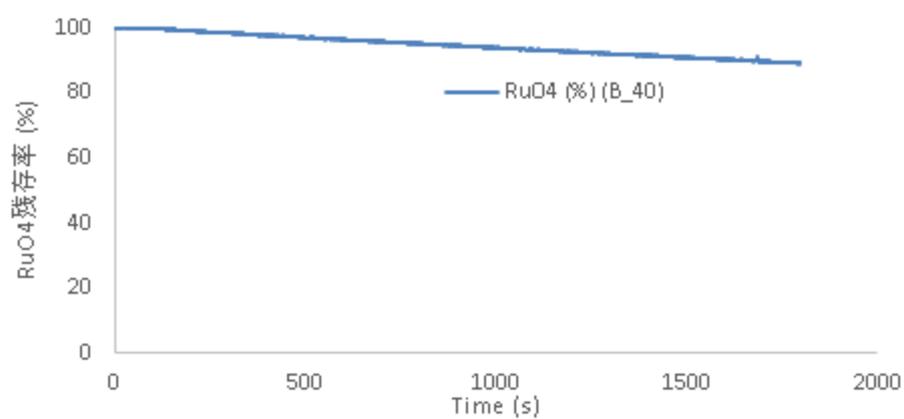


図 3.10 B\_40 試験における RuO<sub>4</sub> 残存率の経時変化

表 3.3 B\_40 試験結果

評価項目	単位	B_40 結果
ガス吸収液_測定前	ppb	1.09×10 <sup>4</sup>
ガス吸収液_測定後	ppb	1.06×10 <sup>4</sup>
吸収液量	ml	200
ガス吸収液への検体ガス供給時間	s	600
吸収液中 Ru	mol	2.13×10 <sup>-5</sup>
Ru 供給速度	mol/s	3.55×10 <sup>-8</sup>
吸引ガス流速	NL/s	3.33×10 <sup>-3</sup>
滞留時間 (温度無視)	s	34
分光セル体積	L	0.113
検体ガス中 Ru 濃度	mol/L	1.06×10 <sup>-5</sup>
セル中 Ru 量 (供給量ベース)	mol	1.21×10 <sup>-6</sup>
沈着 Ru 見込み量	mol	1.33×10 <sup>-7</sup>
検体表面積	m <sup>2</sup>	1.42×10 <sup>-2</sup>
Ru 沈着密度	mol/m <sup>2</sup>	9.35×10 <sup>-6</sup>
データ測定停止時間	s	1800
測定停止時間における RuO <sub>4</sub> 残存率	%	89

### 3.3.3. 硝酸蒸気存在下での RuO<sub>4</sub> の SUS304 への沈着挙動(S\_130 試験)

S\_130 試験は、硝酸蒸気中、130 °Cにおける SUS304 への RuO<sub>4</sub> の沈着挙動を評価するための試験である。図 3.11～図 3.14 に S\_130 試験で取得した UV スペクトルおよびスペクトル分離の例を、図 3.15 に Ru の残存率の経時変化を示す。RuO<sub>4</sub> は 800 秒で概ね 90% 程度が分解した。また、測定開始直後よりも数分程度時間が経過した際のほうが RuO<sub>4</sub> の減少速度は早く、いわゆる自己触媒反応による RuO<sub>4</sub> の分解反応が観測された。これは RuO<sub>4</sub> の壁面沈着において、壁面そのものよりも沈着した Ru (RuO<sub>2</sub> 等) の方が RuO<sub>4</sub> の沈着速度が大きい場合、反応初期よりも一定時間が経過した後のほうが Ru の沈着速度が大きくなる現象である。<sup>3-5,6)</sup>

S\_130 試験では、RuO<sub>4</sub> の分解が明確に観測されたこと、SUS 表面での沈着 Ru の回収についてペルオキシ二硫酸カリウム/水酸化カリウム水溶液による手法<sup>3-6)</sup>が有効であると期待されたことから、材料検体からの沈着 Ru の回収を試みた。Ru の回収量を元に、Ru の沈着量や沈着密度を評価した。表 3.4 に結果を示す。供給 Ru の約 43% が SUS304 に沈着した Ru として回収された。UV 分光分析で観測された RuO<sub>4</sub> の分解が 90% 程度であったことを考慮すると、43% の回収率は低い値であるが、これは他の試験と同様に、ガラスコックや PTFE パッキンといった装置の他の部位に沈着したことが原因の 1 つであると考えられる。あるいは、凝縮液で捕集された Ru を除くために純水で洗浄を行った際に、水に可溶性な沈着 Ru (RuO<sub>2</sub> 以外の化学形) の一部が洗浄液の方に回収された可能性がある。

試験後の SUS304 の表面は試験前と外観の変化は無く、後述のペイント材を用いた試験結果で観測されたような、Ru の沈着と思われるスポットは観測されなかった。SUS304 を用いた試験については材料検体から直接 Ru の回収を試みており、Ru の沈着物の経時変化を避けるために、試験終了後速やかに Ru の回収処理を行っている都合から、写真の取得は行わなかった。

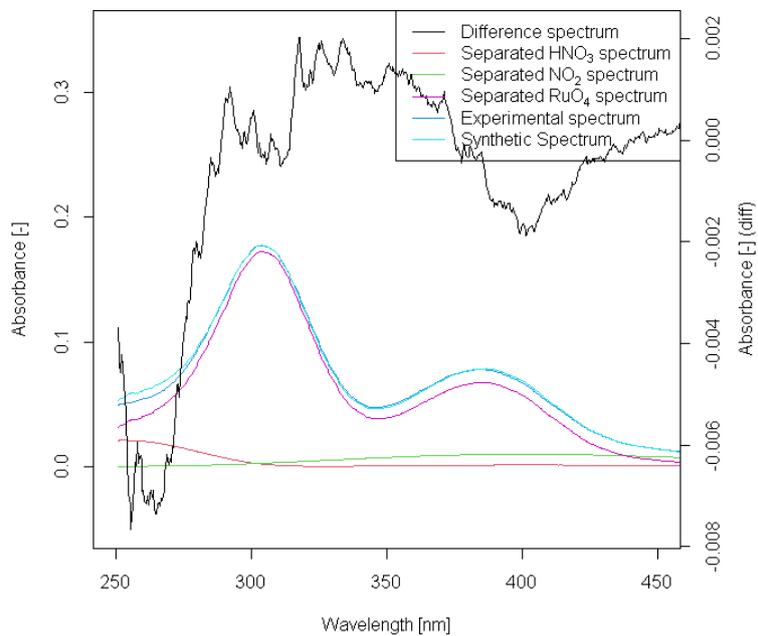


図 3.11 S\_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(0 s)

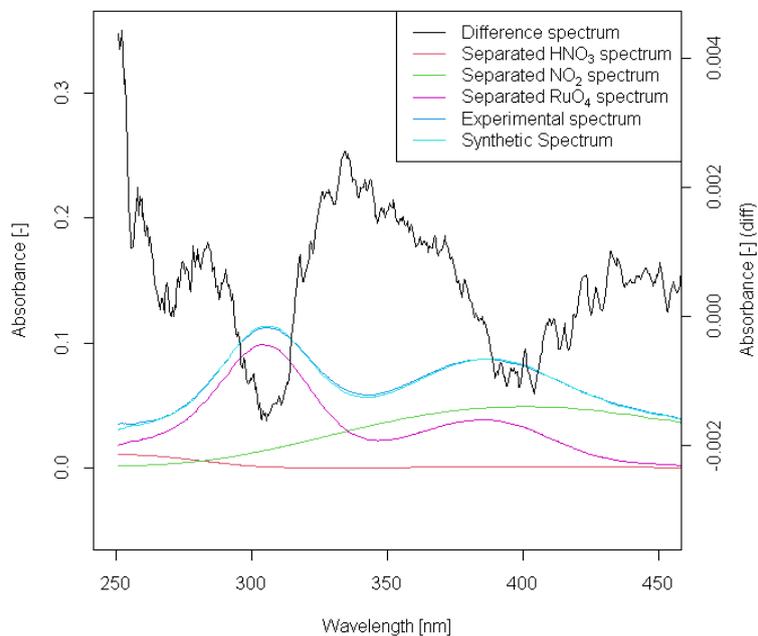


図 3.12 S\_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(200 s)

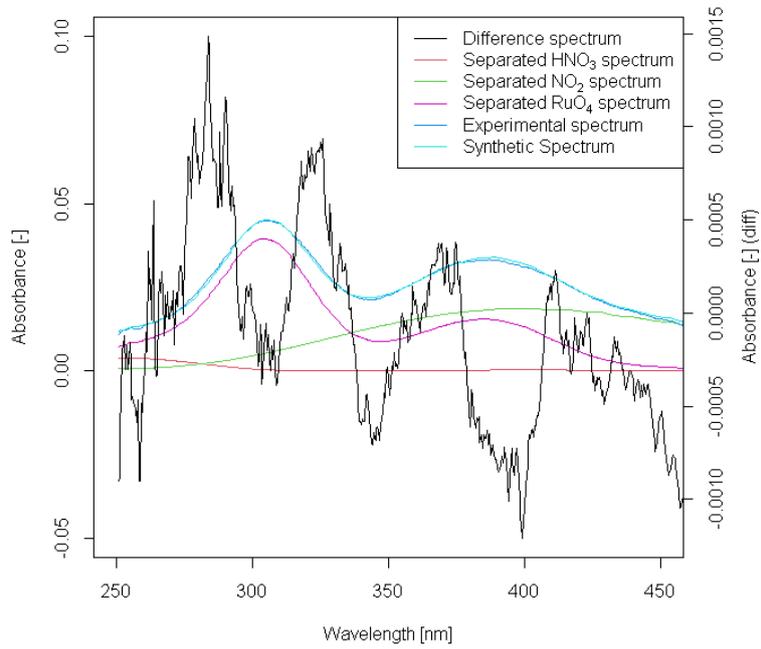


図 3.13 S\_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(400 s)

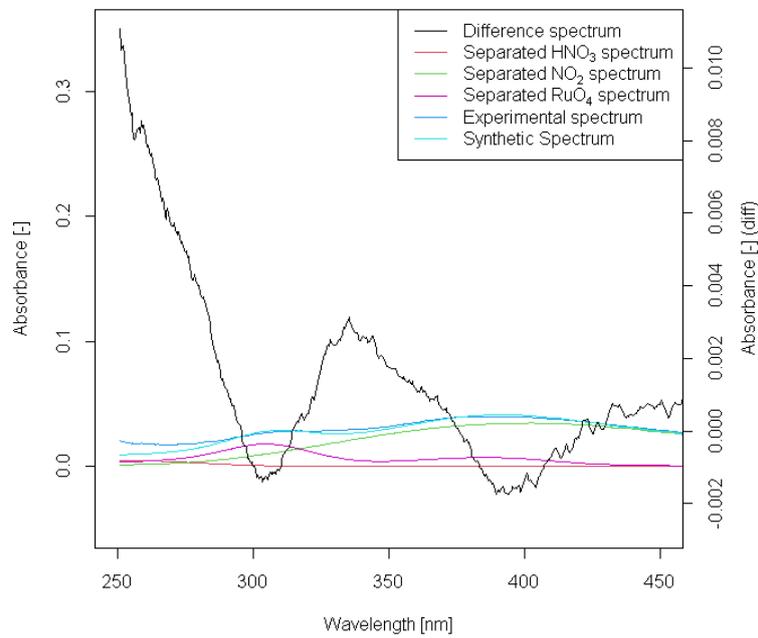


図 3.14 S\_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(800 s)

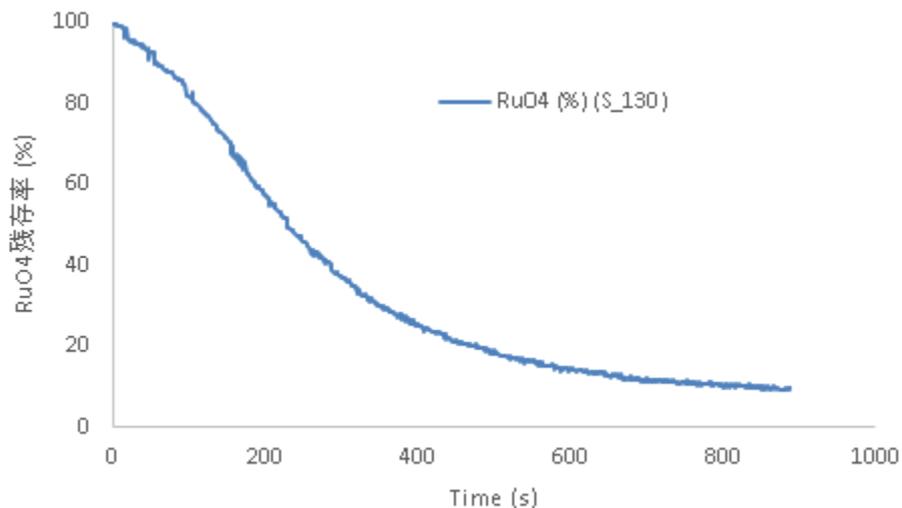


図 3.15 S\_130 試験における RuO<sub>4</sub> 残存率の経時変化

表 3.4 S\_130 試験結果

評価項目	単位	S_130 結果
ガス吸収液_測定前	ppb	$1.06 \times 10^4$
ガス吸収液_測定後	ppb	$1.03 \times 10^4$
吸収液量	ml	200
ガス吸収液への検体ガス供給時間	s	600
吸収液中 Ru	mol	$2.07 \times 10^{-5}$
Ru 供給速度	mol/s	$3.45 \times 10^{-8}$
吸引ガス流速	NL/s	$3.33 \times 10^{-3}$
滞留時間 (温度無視)	s	34
分光セル体積	L	0.113
検体ガス中 Ru 濃度	mol/L	$1.03 \times 10^{-5}$
セル中 Ru 量 (供給量ベース)	mol	$1.17 \times 10^{-6}$
検体 硝酸処理液	ppb	25.9
硝酸処理液量	ml	250
硝酸処理回収 Ru	mol	$6.41 \times 10^{-8}$
検体 ペルオキシ処理液	ppb	220.2
ペルオキシ処理液量	ml	230
ペルオキシ処理液回収 Ru	mol	$5.01 \times 10^{-7}$
検体表面積	m <sup>2</sup>	$4.68 \times 10^{-2}$
Ru 沈着密度	mol/m <sup>2</sup>	$1.21 \times 10^{-5}$
データ測定停止時間	s	900
測定停止時間における RuO <sub>4</sub> 残存率	%	10
セル中 Ru 量 (沈着量ベース)	mol	$6.28 \times 10^{-7}$

### 3.3.4. 乾燥空気下での RuO<sub>4</sub> の SUS304 への沈着挙動(S\_40 試験)

S\_40 試験は、乾燥空気中、40 °Cにおける SUS304 への RuO<sub>4</sub> の沈着挙動を評価するための試験である。図 3.16 に S\_40 試験で取得した UV スペクトルの経時変化を、図 3.17 に Ru の残存率の経時変化を示す。30 分の試験時間で RuO<sub>4</sub> の減少率は概ね 40%程度であった。分解挙動は B\_40 に近く、自己触媒反応は観測されなかった。

S\_40 試験においても、S\_130 試験と同様に材料検体からの沈着 Ru の回収を行った。Ru の回収量を元に、Ru の沈着量や沈着速度を評価した。表 3.5 に結果を示す。供給 Ru の約 15%が SUS304 に沈着した Ru として回収された。UV-Vis 分光分析から得られた RuO<sub>4</sub> の減少率が 40%程度であったことを考慮すると、沈着 Ru の回収率とは乖離があるが、これは S\_130 試験と同様に、ガラスコックや PTFE パッキンといった装置の他の部位に沈着したことが原因の 1 つであると考えられる。なお、試験後の SUS304 の表面は試験前と外観の変化は無く、後述のペイント材を用いた試験結果で観測されたような、Ru の沈着と思われるスポットは観測されなかった。

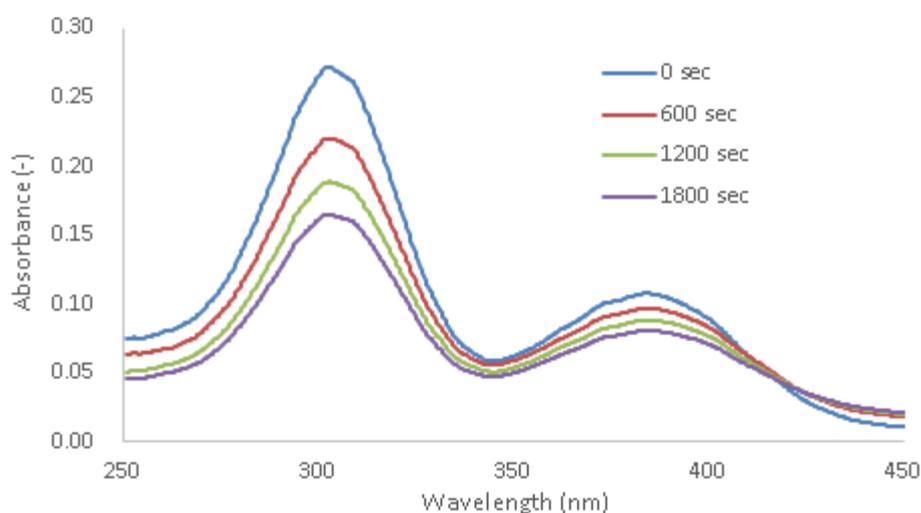


図 3.16 S\_40 試験における UV 吸収スペクトルの経時変化

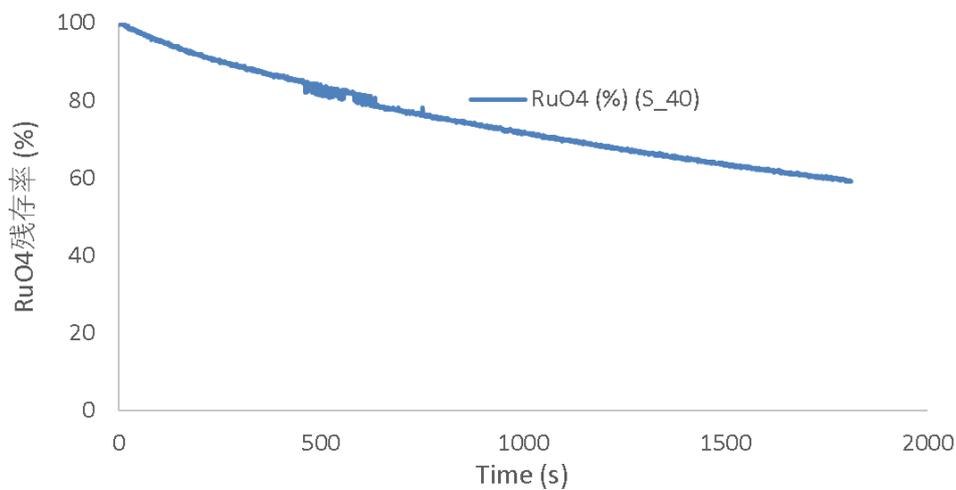


図 3.17 S\_40 試験における RuO<sub>4</sub> 残存率の経時変化

表 3.5 S\_40 試験結果

評価項目	単位	S_40 結果
ガス吸収液_測定前	ppb	$1.08 \times 10^4$
ガス吸収液_測定後	ppb	$1.09 \times 10^4$
吸収液量	ml	200
ガス吸収液への検体ガス供給時間	s	600
吸収液中 Ru	mol	$2.15 \times 10^{-5}$
Ru 供給速度	mol/s	$3.59 \times 10^{-8}$
吸引ガス流速	NL/s	$3.33 \times 10^{-3}$
滞留時間 (温度無視)	s	34
分光セル体積	L	0.113
検体ガス中 Ru 濃度	mol/L	$1.08 \times 10^{-5}$
セル中 Ru 量 (供給量ベース)	mol	$1.22 \times 10^{-6}$
検体 硝酸処理液	ppb	247
硝酸処理液量	ml	258
硝酸処理回収 Ru	mol	$6.31 \times 10^{-7}$
検体 ペルオキシ処理液	ppb	82
ペルオキシ処理液量	ml	230
ペルオキシ処理液回収 Ru	mol	$1.87 \times 10^{-7}$
検体表面積	m <sup>2</sup>	$4.68 \times 10^{-2}$
Ru 沈着密度	mol/m <sup>2</sup>	$1.75 \times 10^{-5}$
データ測定停止時間	s	1800
測定停止時間における RuO <sub>4</sub> 残存率	%	60
セル中 Ru 量 (沈着量ベース)	mol	$2.04 \times 10^{-6}$

### 3.3.5. 硝酸蒸気存在下での RuO<sub>4</sub> のエポキシ塗料への沈着挙動(P\_130 試験)

P\_130 試験は、硝酸蒸気中、130 °Cにおけるエポキシ塗料への RuO<sub>4</sub> の沈着挙動を評価するための試験である。図 3.18～図 3.21 に P\_130 試験で取得したスペクトルの分離結果を、図 3.22 に Ru の残存率の経時変化を示す。15 分の試験時間で RuO<sub>4</sub> の減少率は概ね 75%程度であった。また、測定開始直後よりも少し時間が経過した際のほうが RuO<sub>4</sub> の減少速度は早く、いわゆる自己触媒反応による RuO<sub>4</sub> の分解反応が観測された。

エポキシ塗料を用いた試験については、沈着 Ru の回収が定量的に行えるか不明であることや、ICP-MS の汚損を避ける目的で、Ru の供給見込み量と RuO<sub>4</sub> の減少率から Ru の沈着量や沈着密度を計算した。表 3.6 に結果を示す。また、図 3.23 に試験前と試験後の検体の外観を示す。硝酸による腐食と思われる、塗装の表面の退色等が見られる他、やや不明瞭ではあるものの、Ru の沈着スポットと思われる黒色の斑点が観測された。

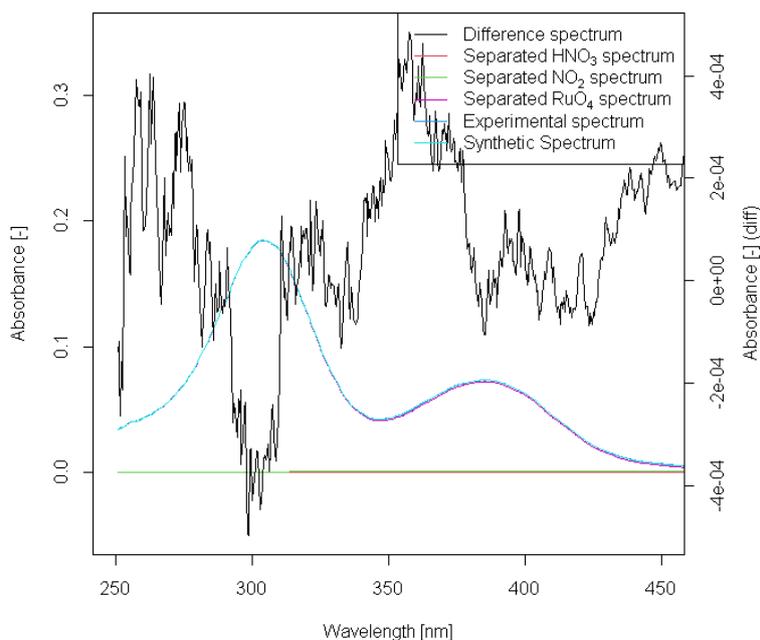


図 3.18 P\_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(0 s)

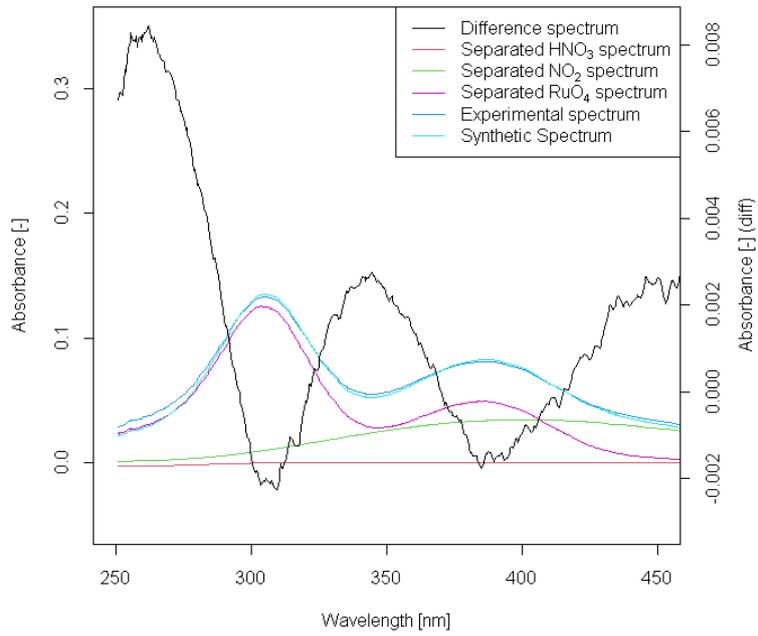


図 3.19 P\_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(300 s)

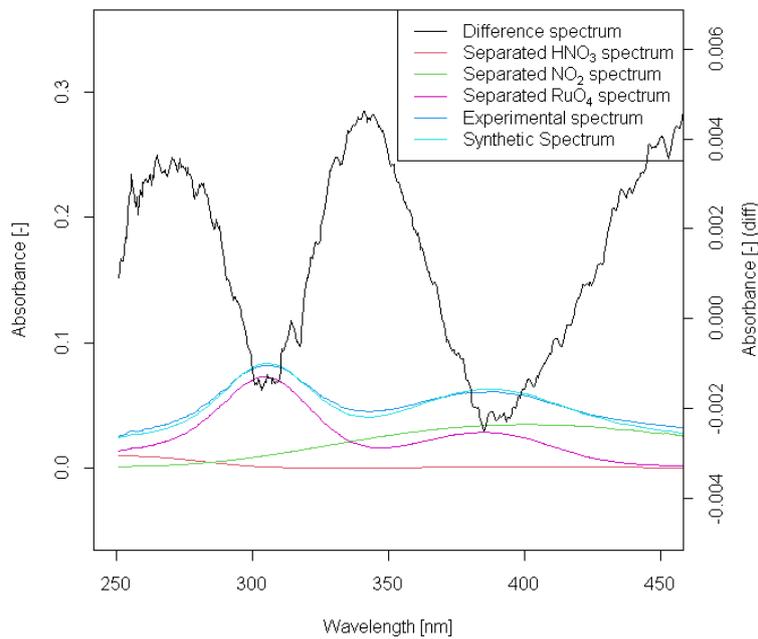


図 3.20 P\_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(600 s)

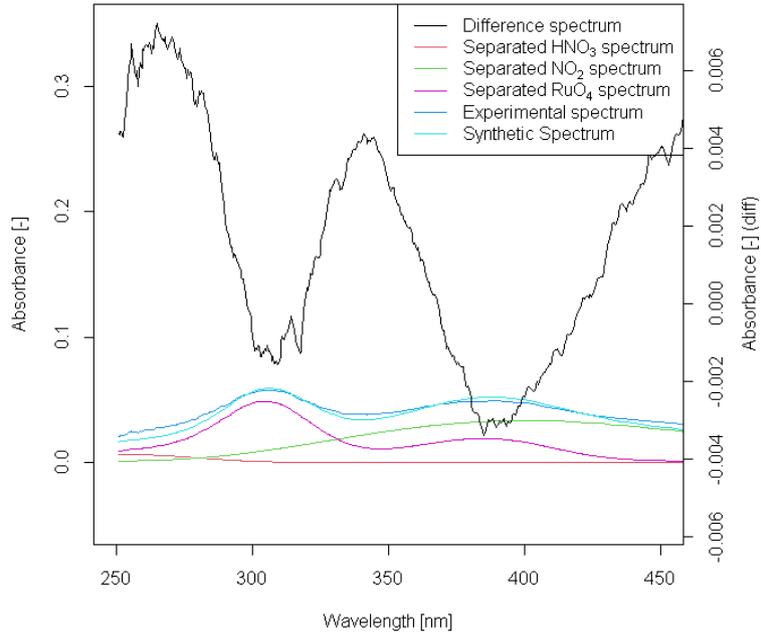


図 3.21 P\_130 試験で取得された UV スペクトルとそのスペクトル分離結果(900 s)

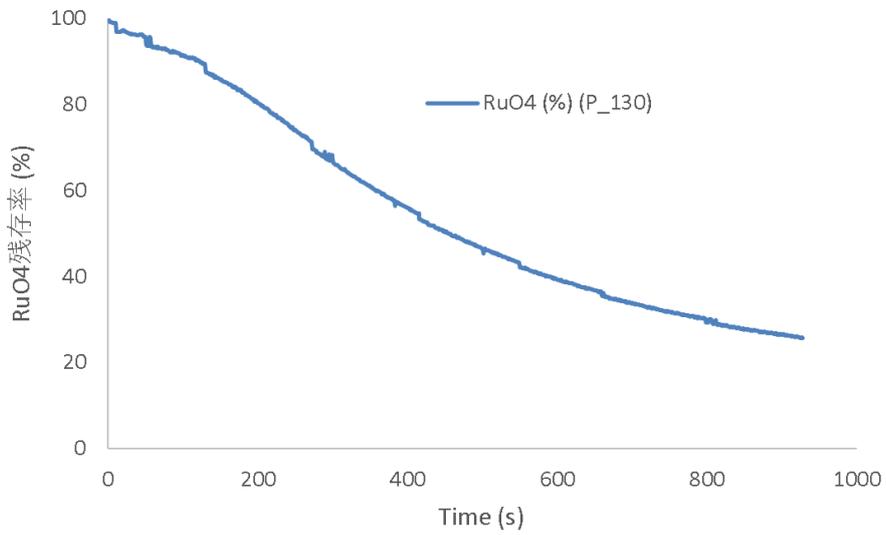


図 3.22 P\_130 試験における RuO<sub>4</sub> 残存率の経時変化

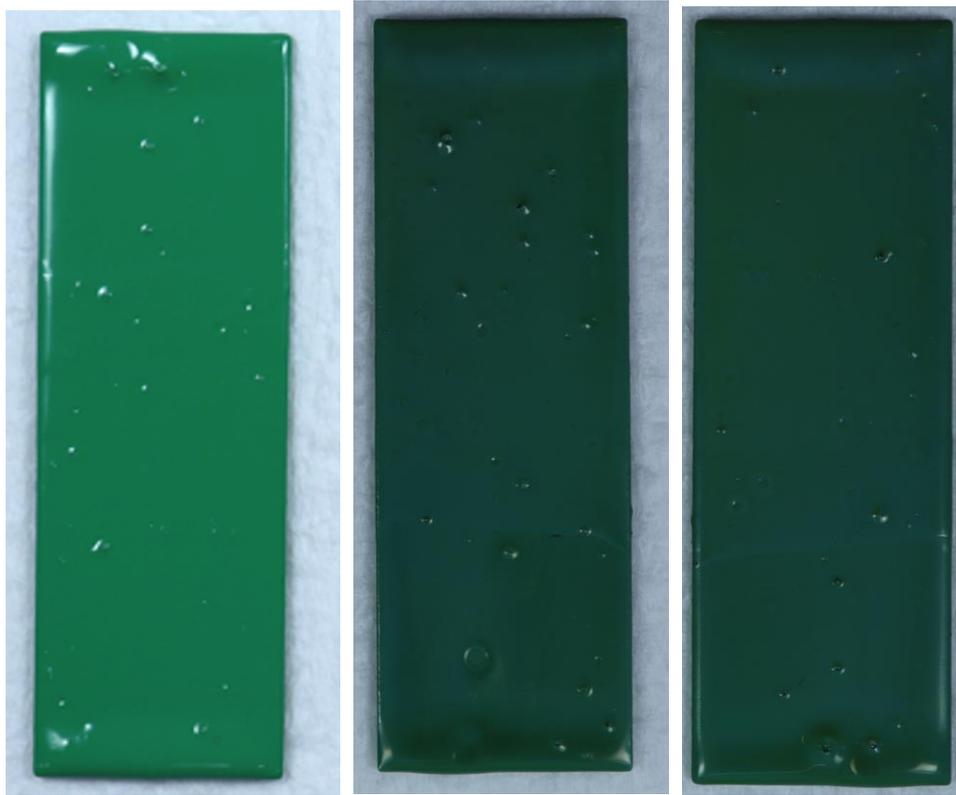


図 3.23 P\_130 試験における未試験材料検体と試験後材料検体の外観比較（左：未試験、中央・右：試験後）

表 3.6 P\_130 試験結果

評価項目	単位	P_130 結果
ガス吸収液_測定前	ppb	$9.8 \times 10^3$
ガス吸収液_測定後	ppb	$9.0 \times 10^3$
吸収液量	ml	200
ガス吸収液への検体ガス供給時間	s	600
吸収液中 Ru	mol	$1.86 \times 10^{-5}$
Ru 供給速度	mol/s	$3.11 \times 10^{-8}$
吸引ガス流速	NL/s	$3.33 \times 10^{-3}$
滞留時間（温度無視）	s	34
分光セル体積	L	0.113
検体ガス中 Ru 濃度	mol/L	$9.32 \times 10^{-6}$
セル中 Ru 量（供給量ベース）	mol	$1.06 \times 10^{-6}$
沈着 Ru 見込み量	mol	$7.93 \times 10^{-7}$
検体表面積	m <sup>2</sup>	$4.14 \times 10^{-3}$
Ru 沈着密度	mol/m <sup>2</sup>	$1.92 \times 10^{-4}$
データ測定停止時間	s	927
測定停止時間における RuO <sub>4</sub> 残存率	%	25

### 3.3.6. 乾燥空気下での RuO<sub>4</sub> のエポキシ塗料への沈着挙動(P\_40 試験)

P\_40 試験は、乾燥空気中、40 °Cにおけるエポキシ塗料への RuO<sub>4</sub> の沈着挙動を評価するための試験である。図 3.24 に P\_40 試験で取得した UV スペクトルの経時変化を、図 3.25 に Ru の残存率の経時変化を示す。30 分の試験時間で RuO<sub>4</sub> の減少率は概ね 20%程度であった。材料検体の表面積の違いはあるものの、分解挙動は B\_40 や S\_40 に近く、自己触媒反応は観測されなかった。

P\_130 試験の場合と同様に、ICP-MS の汚損を避ける目的で、Ru の供給見込み量と RuO<sub>4</sub> の減少率から Ru の沈着量や沈着密度を計算した。表 3.7 に結果を示す。また、図 3.26 および図 3.27 に試験前と試験後の検体の外観を示す。全体的に黒色の Ru 沈着物が観測される他、Ru の沈着スポットと思われる黒色の斑点が観測された。このような沈着スポットが存在することは、Ortner らの報告に近い現象である。<sup>3-8)</sup> また、表/裏の面で Ru の沈着状況に差は見られなかった。

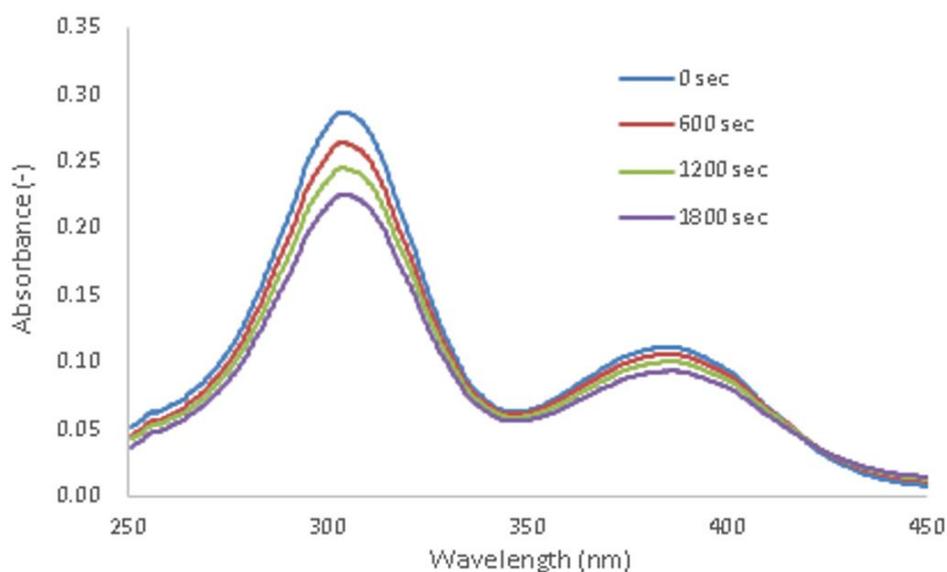


図 3.24 P\_40 試験における UV 吸収スペクトルの経時変化

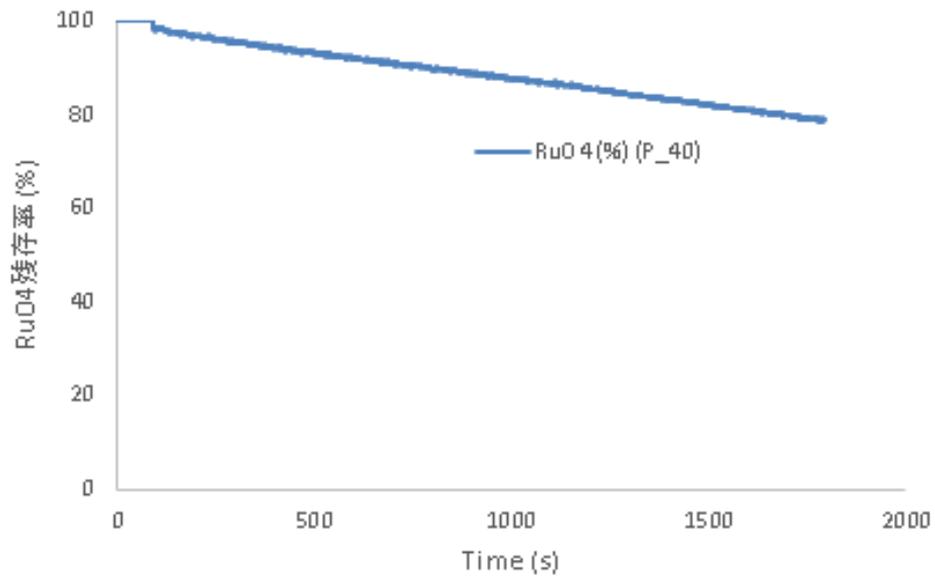


図 3.25 P\_40 試験における RuO<sub>4</sub> 残存率の経時変化

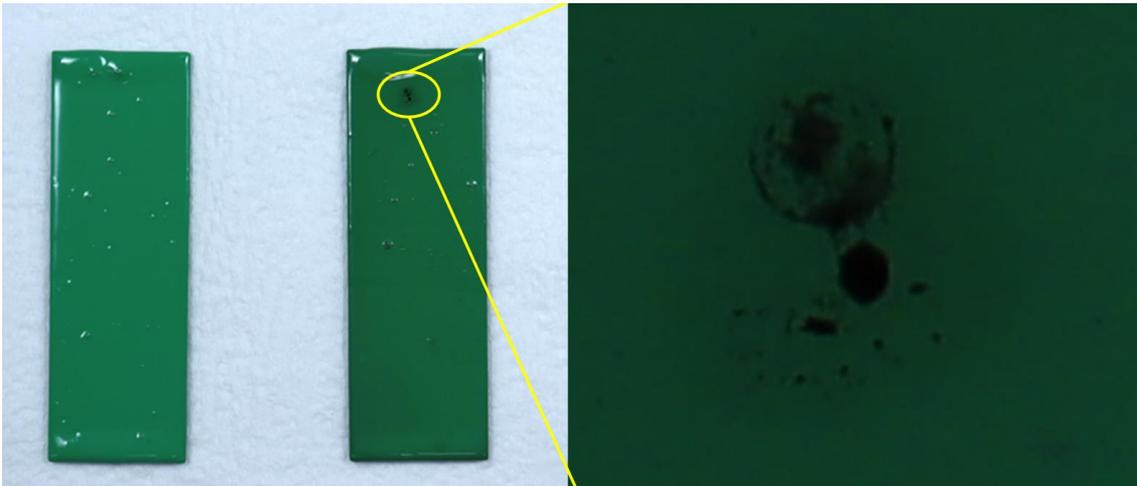


図 3.26 P\_40 試験における未試験材料検体と試験後材料検体の外観比較 (右: 沈着部の拡大図)

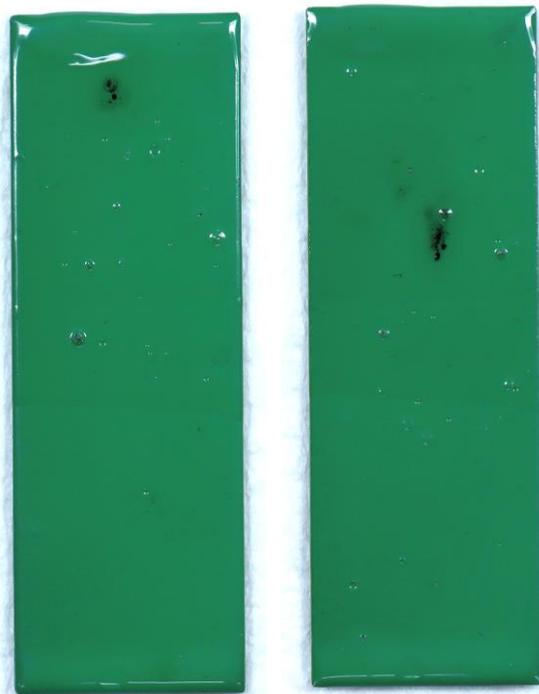


図 3.27 P\_40 試験における試験後材料検体の表/裏面の外観比較

表 3.7 P\_40 試験結果

評価項目	単位	P_40 結果
ガス吸収液_測定前	ppb	$1.07 \times 10^4$
ガス吸収液_測定後	ppb	$1.08 \times 10^4$
吸収液量	ml	200
ガス吸収液への検体ガス供給時間	s	600
吸収液中 Ru	mol	$2.13 \times 10^{-5}$
Ru 供給速度	mol/s	$3.55 \times 10^{-8}$
吸引ガス流速	NL/s	$3.33 \times 10^{-3}$
滞留時間 (温度無視)	s	34
分光セル体積	L	0.113
検体ガス中 Ru 濃度	mol/L	$1.07 \times 10^{-5}$
セル中 Ru 量 (供給量ベース)	mol	$1.21 \times 10^{-6}$
沈着 Ru 見込み量	mol	$2.42 \times 10^{-7}$
検体表面積	m <sup>2</sup>	$4.14 \times 10^{-3}$
Ru 沈着密度	mol/m <sup>2</sup>	$5.84 \times 10^{-5}$
データ測定停止時間	s	1800
測定停止時間における RuO <sub>4</sub> 残存率	%	80

### 3.4. 考察

#### 3.4.1. 試験結果の比較と各材料に対する RuO<sub>4</sub> の沈着挙動の違い

図 3.28 に、各実験における RuO<sub>4</sub> 残存率の経時変化を比較した。40 °C の試験では RuO<sub>4</sub> の減少速度は概ね一定であった。一方、130 °C の試験では、硝酸を添加しているにもかかわらず、検体によっては RuO<sub>4</sub> の分解が明確に観測され、さらに自己触媒的な分解も観測された (S\_130、P\_130)。表 3.8 に本研究で得られた Ru 沈着速度を比較した。なお、自己触媒反応が観測された実験では、Ru 沈着物の影響を排し材料検体への Ru の沈着速度を得るため、初速から推算した値を計算し、Ru 沈着速度の値とした。今回の試験結果から分かるように、Ru の LPF を評価する上で自己触媒反応の効果は無視できない影響があり、自己触媒反応が開始される条件を見出すことが重要であると考えられる。

RuO<sub>4</sub> 残存率の値は、先行研究ではステンレス鋼とペイントともほぼ同じであるが、本研究で実施した試験の結果ではペイントの方が値が大きい。これは材料検体の表面積の違いが反映されたものと考えられる。ステンレス鋼およびペイント剤を用いた試験では、試験温度が高いと沈着速度が速くなっているが、ホウケイ酸ガラスは試験温度が高い方が沈着速度が遅い。これは硝酸の RuO<sub>4</sub> 安定化効果によるものであると考えられる。ホウケイ酸ガラスでは硝酸による安定化効果が、表面材料の RuO<sub>4</sub> に対する化学親和力に優先し、ステンレス鋼やペイント材では化学親和力が優先したことで沈着が進行した可能性がある。

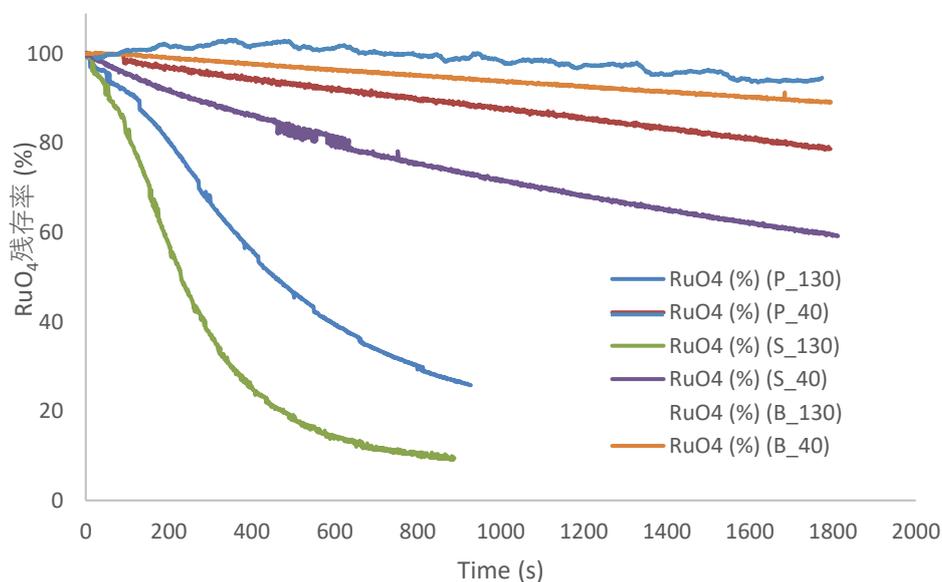


図 3.28 各実験における RuO<sub>4</sub> 残存率の経時変化の比較

表 3.8 試験結果における Ru 沈着速度の比較

I.D.	材料検体	Ru 沈着速度 (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	自己触媒反応
B_130	ホウケイ酸ガラス	2.30×10 <sup>-10</sup>	観測されず
B_40	ホウケイ酸ガラス	5.21×10 <sup>-9</sup>	観測されず
S_130	SUS	4.03×10 <sup>-8</sup> *	あり
S_40	SUS	9.70×10 <sup>-9</sup>	観測されず
P_130	ペイント材	4.14×10 <sup>-7</sup> *	あり
P_40	ペイント材	3.25×10 <sup>-8</sup>	観測されず

\*初速から Ru 沈着速度を計算

### 3.4.2. 先行研究との結果比較

先行研究<sup>3-6)</sup>における試験結果を整理し、本研究の結果と比較した(表 3.9、表 3.10)。なお、表 3.9 および表 3.10 中の先行研究<sup>3-6)</sup>での Ru 沈着速度は、実験結果における試験時間、検体への Ru の沈着量の値を用い、沈着速度の回帰式を一次式で整理した際の値である。試験温度(40℃)と検体の種類(SUS、ペイント材)を同一とした2種の試験(S\_40とP\_40)の実験結果を比較対象とした。試験系中の Ru 濃度や比表面積の値が異なるため、厳密な比較は難しいものの、自己触媒反応が観測されなかった40℃の試験では、10<sup>-8</sup>~10<sup>-7</sup> mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>程度の値の範囲内にあった。

表 3.9 先行研究<sup>3-6)</sup>との結果比較 (SUS)

Exp. No.	系中 Ru 量 (mol)	Ru 濃度 (mol·L <sup>-1</sup> )	反応時間 (s)	検体表面積 (m <sup>2</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup> )	沈着 Ru 量 (mol)	Ru 沈着速度 (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	RuO <sub>4</sub> 残存 率(%)
2S40	6.83×10 <sup>-4</sup>	4.27×10 <sup>-4</sup>	12000	2.5×10 <sup>-3</sup>	1.56	1.29×10 <sup>-6</sup>	4.29×10 <sup>-8</sup>	96
3S40	6.13×10 <sup>-4</sup>	3.83×10 <sup>-4</sup>	60000	2.5×10 <sup>-3</sup>	1.56	2.47×10 <sup>-6</sup>	1.65×10 <sup>-8</sup>	94
S_40 (本研究)	1.22×10 <sup>-6</sup>	1.08×10 <sup>-5</sup>	1800	4.68×10 <sup>-2</sup>	412.66	8.17×10 <sup>-7</sup>	9.70×10 <sup>-9</sup>	60

表 3.10 先行研究<sup>3-6)</sup>との結果比較 (ペイント材)

Exp. No.	系中 Ru 量 (mol)	Ru 濃度 (mol·L <sup>-1</sup> )	反応時間 (s)	検体表面積 (m <sup>2</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup> )	沈着 Ru 量 (mol)	Ru 沈着速度 (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	RuO <sub>4</sub> 残存 率(%)
1P40	7.13×10 <sup>-4</sup>	4.46×10 <sup>-4</sup>	3600	2.5×10 <sup>-3</sup>	1.56	8.90×10 <sup>-7</sup>	9.89×10 <sup>-8</sup>	97
2P40	7.07×10 <sup>-4</sup>	4.42×10 <sup>-4</sup>	12000	2.5×10 <sup>-3</sup>	1.56	1.29×10 <sup>-6</sup>	4.29×10 <sup>-8</sup>	96.7
3P40	6.97×10 <sup>-4</sup>	4.35×10 <sup>-4</sup>	60000	2.5×10 <sup>-3</sup>	1.56	1.68×10 <sup>-6</sup>	1.12×10 <sup>-8</sup>	94.6
4P40	6.33×10 <sup>-4</sup>	3.96×10 <sup>-4</sup>	79200	2.5×10 <sup>-3</sup>	1.56	6.93×10 <sup>-6</sup>	3.50×10 <sup>-8</sup>	83
5P40	7.62×10 <sup>-4</sup>	4.76×10 <sup>-4</sup>	151200	2.5×10 <sup>-3</sup>	1.56	8.01×10 <sup>-6</sup>	2.12×10 <sup>-8</sup>	27
5P40bis	7.02×10 <sup>-4</sup>	4.39×10 <sup>-4</sup>	151200	2.5×10 <sup>-3</sup>	1.56	7.72×10 <sup>-6</sup>	2.04×10 <sup>-8</sup>	33
P_40 (本研究)	1.21×10 <sup>-6</sup>	1.07×10 <sup>-5</sup>	1800	4.14×10 <sup>-3</sup>	36.47	2.42×10 <sup>-7</sup>	3.25×10 <sup>-8</sup>	80

### 3.5. 結言

本研究では、蒸発乾固事故時において生じる気体状 Ru である RuO<sub>4</sub> について、その移行挙動を評価するため、壁面への沈着挙動に関する実験データを取得した。具体的には、事故時の気相条件を想定した硝酸含有水蒸気の共存下、種々の壁面材料（ホウケイ酸ガラス、SUS304、ペイント材）の存在下で、RuO<sub>4</sub> が気相から消失する様相を観測することで、壁面材料に対する Ru の沈着挙動を評価した。また、硝酸含有水蒸気の影響を考慮するための対照実験として、乾燥空気共存下で同様の実験を実施した。結果として、RuO<sub>4</sub> の壁面への沈着挙動は壁面材料の性質に大きく影響を受けることが分かった。RuO<sub>4</sub> が強く安定化される、130°C硝酸蒸気の共存化においても、SUS304 やペイント材では RuO<sub>4</sub> の分解が明確に観測された。このことは、RuO<sub>4</sub> の移行経路への沈着挙動は、共存ガスと壁面材料の両方の影響を受けることが分かった。

### 3.6. 参考文献

- 3-1) Yoshida N. Release behavior of gaseous ruthenium tetroxide during heating of high-level liquid waste simulant during simulated accident conditions. Nuclear Technology. in press.
- 3-2) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 令和 3 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等）事業 事業報告書 [Internet]. 2022 [cited 2022 Jan 19]. Report No.: 20191407. Available from: <https://www.nra.go.jp/nra/chotatsu/buppin-itaku/itaku/040000810.html>.
- 3-3) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 令和 4 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等）事業 事業報告書. 2023.
- 3-4) 吉田尚生, 天野祐希, 大野卓也, et al. 気体状四酸化ルテニウムの化学形変化挙動に与える窒素酸化物の影響. JAEA-Research. 2020;1–33.
- 3-5) Yoshida N, Ono T, Yoshida R, et al. Decomposition behavior of gaseous ruthenium tetroxide under atmospheric conditions assuming evaporation to dryness accident of high-level liquid waste. Journal of Nuclear Science and Technology. 2020;57:1256–1264.
- 3-6) Mun C, Cantrel L, Madic C. Study of RuO<sub>4</sub> decomposition in dry and moist air. Radiochimica Acta. 2007;95:643–656.
- 3-7) 「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 [Internet]. 2014. Available from:

<http://iss.ndl.go.jp/books/R100000002-I025394315-00>.

- 3-8) Ortner MH, Anderson CJ, Campbell PF. Research and Development Studies on Waste Storage Process [Internet]. IDO-14504, Idaho Operations Office, U.S. Atomic Energy Commission; 1961. Available from: <https://books.google.co.jp/books?id=b0z9SAAACAAJ>.

## 4. 気相中での Ru の移行挙動の把握：気体状 Ru の液相移行モデルの適応範囲および妥当性の検証

### 4.1. 概要

蒸発乾固事故時には、硝酸蒸気を含んだ水蒸気（硝酸含有水蒸気）が気体状 Ru と共に放出されると想定されている。その際、移行経路の温度が露点よりも低い場合には、蒸気の凝縮が発生し、それに伴って気相中の Ru が凝縮液中へ移行することが予想される。先行研究<sup>4-1-7)</sup>において、Ru の移行挙動への経路温度や蒸気量、蒸気組成、NO<sub>x</sub> の存在の影響が検討されてきた。これらの成果では、蒸気凝縮速度が比較的大きい場合には、Ru の移行挙動に対する NO<sub>x</sub> の影響が大きいとの結果が報告されている。NO<sub>x</sub> が凝縮水に溶解し亜硝酸へ変化したものが、液相中へ移行した RuO<sub>4</sub> と反応し、ニトロシルルテニウム化合物を形成する化学吸収が行われたとの説明がなされている。<sup>4-8)</sup> 先行研究ではこの化学吸収における吸収速度を説明するモデル式を報告している。<sup>4-7)</sup> 本研究では、先行研究の化学吸収モデルに着目し、モデル式の適応範囲の検討および、より実際の事故に近い条件で試験を行い、モデル式の妥当性を検討した。得られた試験結果から必要に応じて解析を実施した。

### 4.2. 試験

#### 4.2.1. 試験装置

試験装置として Ru 気液接触試験装置を用いた（図 4.1）。<sup>4-2-4)</sup> 本装置は施設内の移行経路を模擬した反応管（図 4.2）に Ru を含む硝酸含有水蒸気（検体ガス）を、窒素・乾燥空気等をキャリアガスとして一定速度で供給することが可能である。ホウケイ酸ガラス製の反応管には液受けが設けられており、凝縮液を模擬した水溶液を入れることで、気液接触面積が既知の状態での気液接触を伴う Ru の移行挙動を評価することができる。反応管には実施で考慮される材質とは異なる材料を用いているが、これは壁面沈着をなるべく抑制するため、反応性の低いガラスを用いたためである。3 章の結果から、ステンレス鋼やペイント材を経路として用いた場合には、ホウケイ酸ガラスよりも RuO<sub>4</sub> に対する反応性が高く、より多くの壁面沈着が、相移行と平行して生じると予想される。反応管液受け部の諸元を表 4.1 に示す。

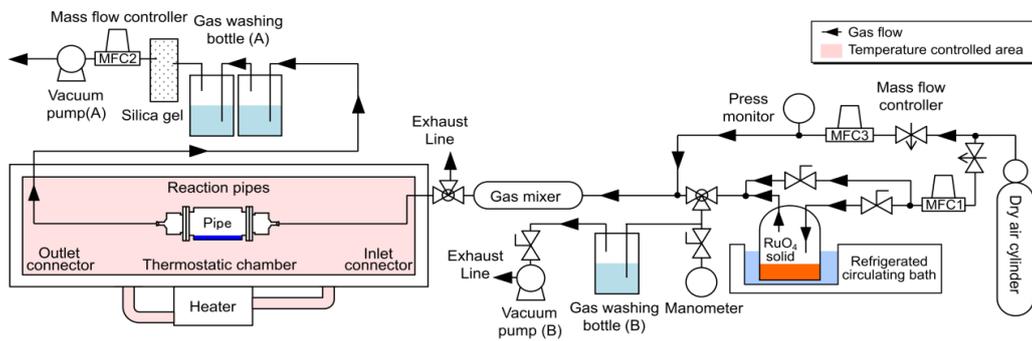


図 4.1 試験装置の概略図

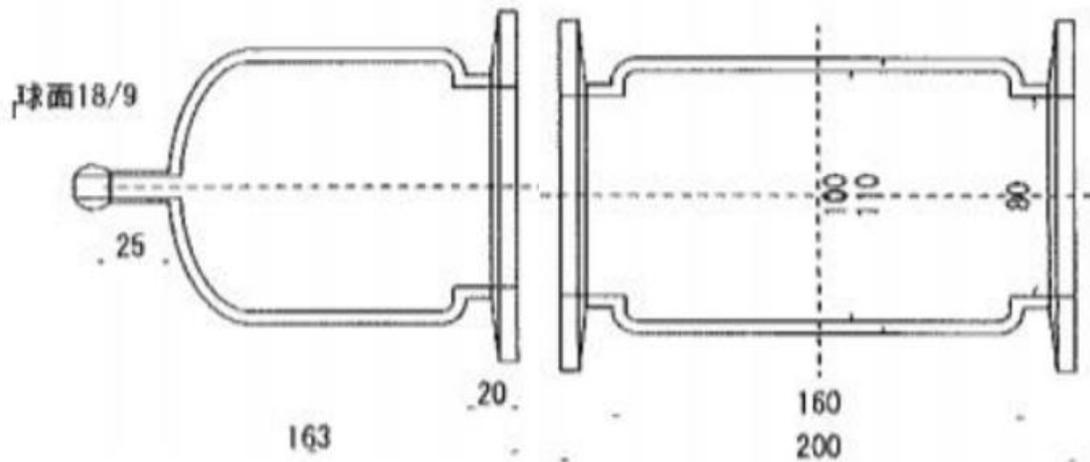


図 4.2 反応管の概略図

表 4.1 反応管の諸元

パラメータ	単位	メモ	値
セル長さ(液受け部) $d$	m	液受け部の長さ 16 cm	0.16
セル内径(半径) $r$	m	液受け部の直径 11 cm	0.055
吸収液液深 $h$	m	液量や気液接触面積は $h$ から計算	0.008
中心角 $\theta$	rad		1.09
中心角 $\theta$	°		62.6
弦の長さ $c$	m		$5.71 \times 10^{-2}$
反応管本数	本	水を張る反応管の本数	1
液相の円弧(ぬれぶち)の長さ $lL$	m		$6.01 \times 10^{-2}$
液相の円弧の面積 $SL$	m <sup>2</sup>		$3.09 \times 10^{-4}$
液相体積 $VL$	m <sup>3</sup>	1 本あたり	$4.95 \times 10^{-5}$
気液接触面積 $A$	m <sup>2</sup>	1 本あたり	$9.14 \times 10^{-3}$
気液接触面積 合計	m <sup>2</sup>		$9.14 \times 10^{-3}$
気相体積 $VG$	m <sup>3</sup>	1 本あたり、実測値	$1.41 \times 10^{-3}$
気相体積 入口/出口	m <sup>3</sup>	1 本あたり、実測値	$8.12 \times 10^{-4}$
気相の円弧の面積 $SG$	m <sup>2</sup>		$9.19 \times 10^{-3}$
気相の円弧(ぬれぶち)の長さ $lG$	m		$2.86 \times 10^{-1}$
気相の水力直径 $DG$	m		$1.29 \times 10^{-1}$

#### 4.2.2. 試験条件

物理吸収モデルによる予測式を適用する水を用いた試験と、化学吸収モデルによる予測式の両方を比較可能な、55℃、高亜硝酸濃度条件での試験を行った。試験条件一覧を表 4.2 に示す。亜硝酸を添加する試験においては、検体ガスの吸引速度をパラメータとし、気液接触時間を制御することで液相への  $Ru$  の移行割合を制御する仕様とした。試験名は A-B-C-D-E の形式であり、A は試験実施年度、B は試験温度、C は液相の組成(W なら水、100 なら亜硝酸濃度が 100 mmol/L である旨を示す)、D は検体ガスの吸引速度(NL/min)を、E は同じ条件での Run 数をそれぞれ示している。各条件での試験の実施回数はそれぞれ 1 回である。

表 4.2 試験条件一覧

パラメータ	単位	R5-55-W-2-1	R5-55-100-2-1	R5-55-100-1.75-1	R5-55-100-1.5-1
恒温槽温度	°C	55	55	55	55
RuO <sub>4</sub> 冷却液温度	°C	-10	-10	-10	-10
<b>検体ガス吸引速度(MFC)*<sup>1</sup></b>	<b>NL/min</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1.75</b>	<b>1.5</b>
検体ガスキャリアガス(空気)体積流量* <sup>2</sup>	Nm <sup>3</sup> /min	2.00×10 <sup>-3</sup>	2.00×10 <sup>-3</sup>	1.75×10 <sup>-3</sup>	1.50×10 <sup>-3</sup>
検体ガスキャリアガス(空気)体積流量* <sup>2</sup>	L/min	2.403	2.403	2.103	1.802
検体ガスキャリアガス(空気)体積流量* <sup>2</sup>	m <sup>3</sup> /min	2.40×10 <sup>-3</sup>	2.40×10 <sup>-3</sup>	2.10×10 <sup>-3</sup>	1.80×10 <sup>-3</sup>
RuO <sub>4</sub> キャリアガス流速(MFC)* <sup>3</sup>	NL/min	0.1	0.1	0.1	0.1
Ru 供給速度(予想値)	mol/min	1.60×10 <sup>-6</sup>	1.60×10 <sup>-6</sup>	1.60×10 <sup>-6</sup>	1.60×10 <sup>-6</sup>
Ru 供給速度(予想値)	mol/s	2.67×10 <sup>-8</sup>	2.67×10 <sup>-8</sup>	2.67×10 <sup>-8</sup>	2.67×10 <sup>-8</sup>
Ru ガス体積流量* <sup>2</sup>	L/min	4.31×10 <sup>-5</sup>	4.31×10 <sup>-5</sup>	4.31×10 <sup>-5</sup>	4.31×10 <sup>-5</sup>
Ru ガス体積流量* <sup>2</sup>	m <sup>3</sup> /s	7.18×10 <sup>-10</sup>	7.18×10 <sup>-10</sup>	7.18×10 <sup>-10</sup>	7.18×10 <sup>-10</sup>
空気の平均分子量	g/mol	28.8	28.8	28.8	28.8
理想気体の標準状態のモル体積	L/mol	22.4	22.4	22.4	22.4
理想気体のモル密度	mol/L	4.46×10 <sup>-2</sup>	4.46×10 <sup>-2</sup>	4.46×10 <sup>-2</sup>	4.46×10 <sup>-2</sup>
空気のモル供給速度	mol/min	8.93×10 <sup>-2</sup>	8.93×10 <sup>-2</sup>	7.81×10 <sup>-2</sup>	6.70×10 <sup>-2</sup>
Ru のモル供給速度	mol/min	1.60×10 <sup>-6</sup>	1.60×10 <sup>-6</sup>	1.60×10 <sup>-6</sup>	1.60×10 <sup>-6</sup>
全圧	Pa	101325	101325	101325	101325
供給ガスの Ru のモル分率	-	1.79×10 <sup>-5</sup>	1.79×10 <sup>-5</sup>	2.05×10 <sup>-5</sup>	2.39×10 <sup>-5</sup>
供給ガスの空気のモル分率	-	1.00	1.00	1.00	1.00
Ru の分圧(供給時)	Pa	1.82	1.82	2.08	2.42
空気の分圧	Pa	101323	101323	101323	101323
検体ガス合計体積流量	L/min	2.403	2.403	2.103	1.802
検体ガス合計体積流量* <sup>4</sup>	m <sup>3</sup> /s	4.00×10 <sup>-5</sup>	4.00×10 <sup>-5</sup>	3.50×10 <sup>-5</sup>	3.00×10 <sup>-5</sup>
Ru 検体ガス中濃度(温度考慮)	mol/L	6.66×10 <sup>-7</sup>	6.66×10 <sup>-7</sup>	7.61×10 <sup>-7</sup>	8.88×10 <sup>-7</sup>
Ru 検体ガス中濃度(温度考慮)	mol/m <sup>3</sup>	6.66×10 <sup>-4</sup>	6.66×10 <sup>-4</sup>	7.61×10 <sup>-4</sup>	8.88×10 <sup>-4</sup>
Ru 検体ガス中濃度* <sup>2</sup>	ppm, ml/m <sup>3</sup>	17.9	17.9	20.5	23.9
検体ガス供給時間(試験時間)	min	10	10	10	10
供給 HNO <sub>3</sub> 濃度	mmol/L, mol/m <sup>3</sup>	0	2000	2000	2000
供給 NaNO <sub>2</sub> 濃度	mmol/L, mol/m <sup>3</sup>	0	100	100	100
密度(空気)	kg/m <sup>3</sup>	1.2	1.2	1.2	1.2
粘性係数(空気)	Pa·s	1.8×10 <sup>-5</sup>	1.8×10 <sup>-5</sup>	1.8×10 <sup>-5</sup>	1.8×10 <sup>-5</sup>
滞留時間(気液界面部分)	s	35.09	35.09	40.11	46.79
管内平均流速	m/s	4.36×10 <sup>-3</sup>	4.36×10 <sup>-3</sup>	3.81×10 <sup>-3</sup>	3.27×10 <sup>-3</sup>
気相レイノルズ数 <i>Re</i>	-	37	37	33	28

\*<sup>1</sup> 室温。装置最後段での吸引速度≠反応管での速度。\*<sup>2</sup> 温度考慮, 理想気体。\*<sup>3</sup> 実験操作パラメータ。計算には用いない。\*<sup>4</sup> V, Re 数計算用

### 4.2.3. 試験方法

吸収液を投入した状態で反応管を試験装置に設置し、所定の温度で安定したことを確認した後に、RuO<sub>4</sub>を含む検体ガスを供給した。反応管の後段に設けられたガス吸収瓶で回収されたRu量と、吸収液中のRu量を、ICP-MSを用いて測定することで、RuのLPFや移行速度を評価した。

### 4.2.4. 試験データの整理方法 RuO<sub>4</sub>のHNO<sub>2</sub>水溶液への反応吸収のモデル化

RuO<sub>4</sub>の液相移行について、以下の項に示す2つのモデルを作成した。なお、これらの式は気体状RuO<sub>4</sub>が液相へ移行する現象のみを取り扱ったものであり、実事象においては、壁面への沈着やエアロゾルの形成といった他の移行経路が並行して発生すると考えられる。

#### 4.2.4.1. RuO<sub>4</sub>の水への溶解速度の評価と検量線の取得 (モデルA)

吸収液に水を用いた気液接触試験の結果(温度と物質移動係数の関係)を図4.3に示す。

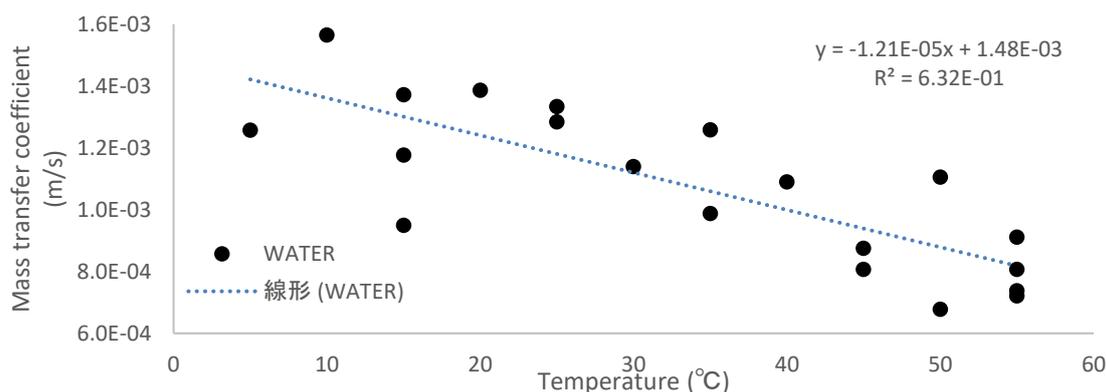


図 4.3 水を吸収液とした際の温度と液相物質移動係数の関係

この結果から求めた回帰式(4-1)より液相物質移動係数を取得し、その値を用いて式(4-2)あるいは式(4-3)よりNを算出する。本研究ではこの算出法をモデルAとする。化学反応を伴わない、物理吸収の場合に適用可能なモデルである。このモデルが適用可能な温度範囲は5~55℃である。

$$k_L = -1.21 \times 10^{-5}T + 1.48 \times 10^{-3} \quad (4-1)$$

$$N = k_L \times C_{RuO_4(g)} \quad (4-2)$$

$$N = k_L \times \frac{P_{RuO_4(g)}}{8.314 \times (T + 273.15)} \quad (4-3)$$

$k_L$  : 液相物質移動係数(m·s<sup>-1</sup>)、 $T$  : 温度(°C) (適用範囲は5~55℃)、 $N$  : 物質移動流束(気液単位接触面積あたりの吸収速度)(mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)、 $C_{RuO_4(g)}$  : RuO<sub>4</sub>の気相中濃度(mol·m<sup>-3</sup>)、

$P_{RuO_4(g)}$  : RuO<sub>4</sub> の気相中分圧(Pa)

#### 4.2.4.2. 二重境膜説による RuO<sub>4</sub> の HNO<sub>2</sub> 水溶液への反応吸収の理論的解釈 (モデル B)

RuO<sub>4</sub> の HNO<sub>2</sub> 水溶液への吸収について、令和 4 年度までの試験結果を元に、以下の 3 点を仮定した迅速擬一次反応として扱い、理論的解釈とモデル化による  $N$  の予測値の算出を試みた。本研究ではこの算出法をモデル B とする。

- HNO<sub>2</sub> が関与する、化学反応を伴う反応吸収 (化学吸収) である。
- 液相には、RuO<sub>4</sub> に対して大過剰の HNO<sub>2</sub> が存在する。
- 令和 4 年度の実験結果<sup>4-7)</sup>から、反応吸収に関与する化学反応の速度は早い。

なお、式の整理は化学工学便覧 8 章の「ガス吸収・気液接触操作」を元に行った。<sup>4-9)</sup>

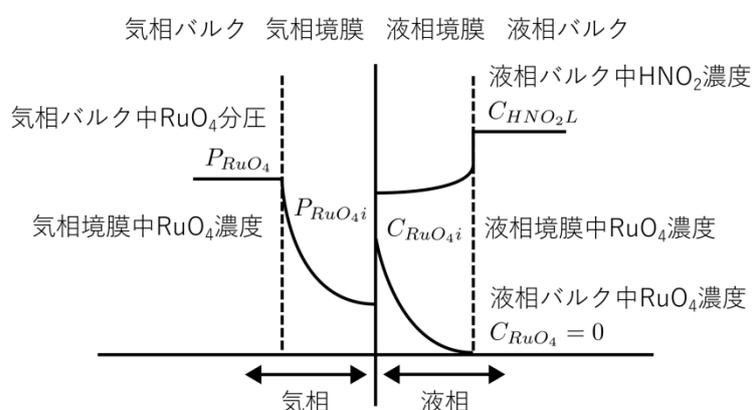


図 4.4 迅速擬一次反応を伴う反応吸収の濃度分布 (二重境膜説)

$C_{HNO_2L}$  : 液相バルク中の亜硝酸濃度 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$C_{RuO_4i}$  : 液相境膜中の RuO<sub>4</sub> 濃度 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$C_{RuO_4}$  : 液相バルク中の RuO<sub>4</sub> 濃度(擬一次反応による反応吸収を想定し、値は 0 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ))

$P_{RuO_4}$  : 気相バルク中の RuO<sub>4</sub> 分圧 (Pa)

$P_{RuO_4i}$  : 気相境膜中の RuO<sub>4</sub> 分圧 (Pa)

図 4.4 は、二重境膜説による RuO<sub>4</sub> の液相への物質移行の模式図である。化学吸収の反応が迅速であり、RuO<sub>4</sub> は境膜内で消費され、 $C_{RuO_4L} = 0$  とみなせ、液相反応物 HNO<sub>2</sub> の濃度が  $C_{RuO_4i} = 0$  と比較して十分に高いとき、液相全体の HNO<sub>2</sub> の濃度は、液相バルク中の濃度  $C_{HNO_2L}$  に等しいとみなせる。この場合、反応速度  $-r_{RuO_4}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) は、式(4-4)で表され、RuO<sub>4</sub> に関する擬一次反応として取り扱うことができる。

$$r_{RuO_4} = k_2 C_{HNO_2L} C_{RuO_4} \quad (4-4)$$

$k_2$  : 反応速度定数(二次) ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

文献<sup>4)9)</sup>によれば、このような系の場合、 $N$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) は、式(4-5)で表される。

$$N = C_{\text{RuO}_4} i \sqrt{k_2 C_{\text{HNO}_2 L} D_{\text{RuO}_4}} = \frac{P_{\text{RuO}_4}}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{\sqrt{k_2 C_{\text{HNO}_2 L} D_{\text{RuO}_4}}}} \quad (4-5)$$

$k_G$  : 気相物質移動係数 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ )

$H$  : ヘンリー定数 ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$D_{\text{RuO}_4}$  :  $\text{RuO}_4$  の拡散係数 ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

すなわち、 $N$ は液相物質移動係数に依存しない、液の流動状態とは無関係な値となる。図 4.5 に吸収液の攪拌速度をパラメータとした試験結果を、図 4.6 に吸収液の流速をパラメータとした試験結果を示す。<sup>4)7)</sup>これらの試験結果では吸収液の流速や攪拌速度によらず $k_L$ は一定であり、式(4-5)の妥当性を支持している。次項では、これまでに取得された物性値やデータから、迅速擬一次反応モデルの適用性を検討する。

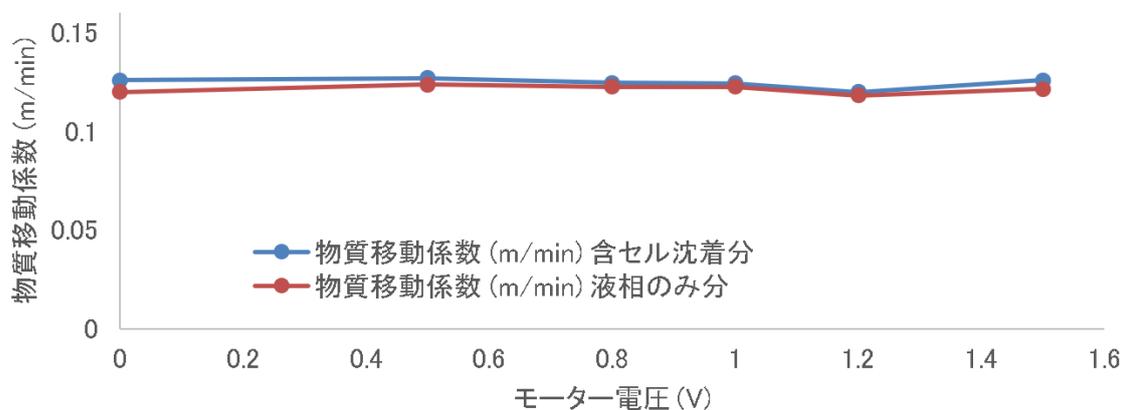


図 4.5 物質移動係数と攪拌速度の関係

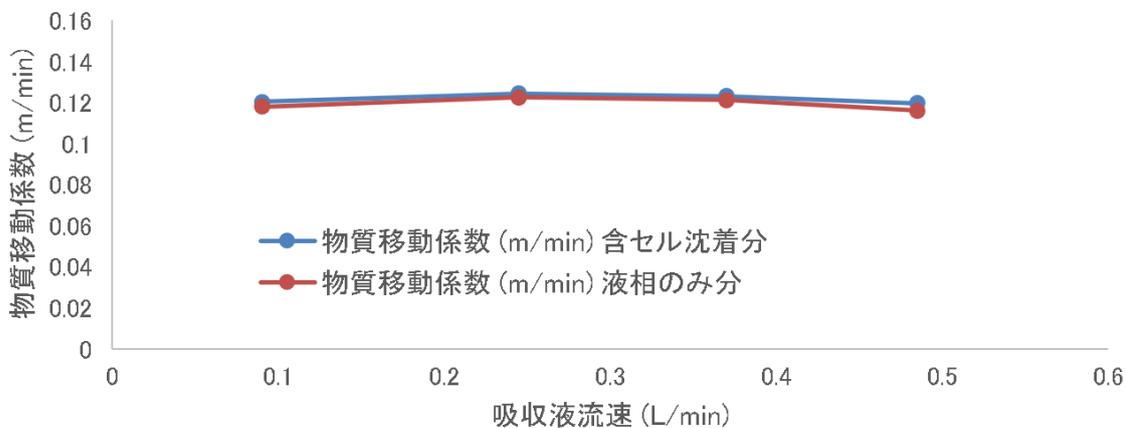
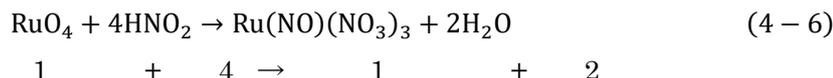


図 4.6 物質移動係数と吸収液流速の関係

#### 4.2.4.3. 迅速擬一次反応によるガス吸収モデルの本研究への適用性の検討 (モデル B)

##### 4.2.4.3.1. 量論係数

迅速擬一次反応の成立条件の判別式に用いる、量論係数  $b$  (-) を求める。RuO<sub>4</sub> と HNO<sub>2</sub> が反応し、ニトロシルルテニウム錯体が生じるものと想定する。本研究では多核錯体は考慮しない。化学吸収で考慮すべき反応式を式(4-6)に示す。



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

##### 4.2.4.3.2. 反応係数

反応吸収の場合の液相物質移動係数 ( $k_L'$ ) と、物理吸収の場合の液相物質移動係数 ( $k_L$ ) の比である反応係数  $\beta$ (-)は、次式(4-7)で与えられる。

$$\beta = \frac{k_L'}{k_L} \quad (4-7)$$

令和 3 および 4 年度の試験データ<sup>4-6,7)</sup>について、 $k_L'$  を HNO<sub>2</sub> を添加した際の液相物質移動係数、 $k_L$  を HNO<sub>2</sub> を添加しない硝酸水溶液の場合の液相物質移動係数として計算した。結果として、 $\beta$  は約 1~4.2 の範囲にあった。温度と HNO<sub>2</sub> 濃度 ( $C_{\text{HNO}_2L}$ ) が高い場合に  $\beta$  が大きくなる傾向にあった。 $\beta$  が 3 以上になったのは 55 °C の際であったが、他の温度でも HNO<sub>2</sub> 濃度が高い条件では  $\beta = 2.5$  以上を示した。実事象では遥かに高い HNO<sub>2</sub> 濃度になるであろうことを考慮すれば、現状では迅速擬一次反応による吸収で整理するのが妥当と考えられる。

##### 4.2.4.3.3. 八田数

反応速度と拡散速度の比を表す八田数  $\gamma$  は、以下の式(4-8)で定義される。

$$\gamma = \frac{\sqrt{k_2 C_{\text{HNO}_2L} D_{\text{RuO}_4}}}{k_L} \quad (4-8)$$

$\gamma$  : 八田数 (-)

$D_{\text{RuO}_4}$  : RuO<sub>4</sub> の拡散係数 (m<sup>2</sup>・s<sup>-1</sup>)

$k_L$  : 物理吸収の場合の液相物質移動係数 (m・s<sup>-1</sup>)

迅速擬一次反応の場合、反応係数 $\beta$ は八田数 $\gamma$ を用いた以下の式(4-9)で与えられる。

$$\beta = \frac{\gamma}{\tanh(\gamma)} \quad (4-9)$$

$\gamma > 3$  の場合  $\beta = \gamma$  と近似できる。また、 $\gamma < 0.1$  の場合には  $\beta = 1$  となり、物理吸収速度と等しくなる (表 4.3、図 4.7)。

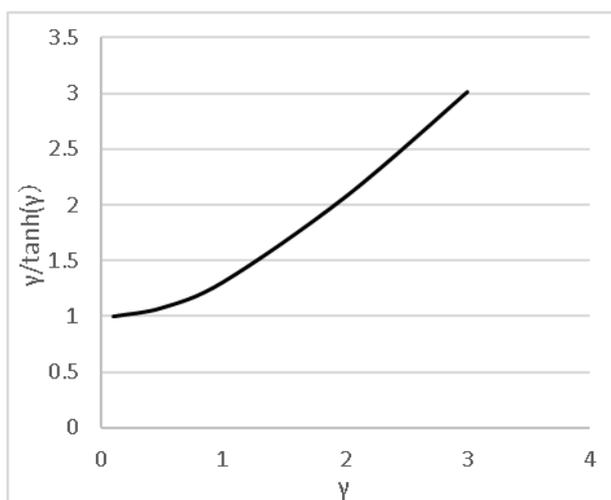


図 4.7  $\gamma$  と  $\gamma/\tanh(\gamma)$  の関係

表 4.3  $\gamma$  と  $\gamma/\tanh(\gamma)$  の関係

$\gamma$	$\beta$
0.1	1.00333111
0.5	1.08197670
1	1.31303528
2	2.07462944
3	3.01490947

#### 4.2.4.3.4. 気液単位接触面積あたりの吸収速度 $N$ の式(4-5)の成立条件の検証

迅速擬一次反応によるガス吸収が成立するためには、 $\gamma > 3$ と、以下の式(4-10)で与えられる $q$ について、 $q > 5\gamma$ の関係が成立する必要がある。実験データから得られた数値等を用い、これを検証した。

$$q = \left( \frac{D_{HNO_2}}{D_{RuO_4}} \right) \left( \frac{C_{HNO_2L}}{bC_{RuO_4i}} \right) \quad (4-10)$$

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

拡散係数の比は、現状の試験データでは未知数である。しかし、種々の成分の拡散係数が化学便覧に記載されており、その差は4倍程度である。また、 $b = 1$ である。 $C_{HNO_2L}$ と $C_{RuO_4i}$ の比は、 $RuO_4$ の供給速度を考慮すると3~4桁以上大きくなる。よって $q$ は $5\gamma$ よりも相当に大きな値となることが予想される。上述より、 $q > 5\gamma$ が成立することが予想され、 $\gamma > 3$ であれば迅速擬一次反応によるガス吸収として本事象を取り扱うのが適切であると分かる。

#### 4.2.4.3.5. 様々な液相へのガス吸収モデルに対する Ru 液相移行の適応の検討

表 4.4 に、その他の液相へのガス吸収モデルに対する Ru 液相移行の適応を検討した。<sup>4)</sup>実験結果より、 $\gamma > 3$  (このとき  $\beta = \gamma$ ) となる、高温、高  $HNO_2$  濃度条件の下では、迅速擬一次反応として扱うことが可能である。一方、他のモデルでは条件式を満たさなかった。

表 4.4 液相へのガス吸収モデルに対する Ru 液相移行の適応の検討

既存モデル	不可逆瞬間反応 (反応は液境膜内)	不可逆瞬間反応 (反応は気液界面)	迅速擬一次反応	迅速2次反応	遅い反応	非常に遅い反応
条件式	$\gamma > 3$ , $\gamma > 10q$ , $C_{HNO_2L} < (C_{HNO_2i})_c$	$\gamma > 3$ , $\gamma > 10q$ , $C_{HNO_2L} > (C_{HNO_2i})_c$	$\gamma > 3$ , $q > 5\gamma$	$\gamma > 3$ , $\gamma < 10q$	$\gamma < 0.1$ , $\chi\gamma^2 > 10^2$	$\gamma < 0.1$ , $\chi\gamma^2 < 10^2$
RuO <sub>4</sub> 液相移行への適用	$\gamma < q$ のため適用不可	$\gamma < q$ のため適用不可	条件式を満たすため適用可能	条件式は満たすが $HNO_2$ 大過剰条件のため適用せず	$\gamma > 3$ のため適用不可	$\gamma > 3$ のため適用不可
補足	$(C_{HNO_2})_c = \frac{k_G P_{RuO_4}}{k_L b D_{RuO_4}}$			$\chi = \frac{k_L}{D_{RuO_4} a_L} = \frac{1}{a_L \delta_L}$	$C_{HNO_2L} = C_{HNO_2i}$	

$a_L$ : 液単位体積あたりの気液接触面積( $m^{-1}$ )、 $\delta_L$ : 液相境膜厚み( $m$ )

#### 4.2.4.4. 迅速擬一次反応モデルによるモデル化と値を取得すべきパラメータ (モデル B)

Ru の凝縮液へのガス吸収のモデル化は、式(11) (式(4-2)右辺) より気液単位接触面積あたりの吸収速度 $N$ を算出することが主な作業となる。式中の個々のパラメータを取得することで、 $N$ を算出する。

$$N = \frac{P_{RuO_4}}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{\sqrt{k_2 C_{HNO_2L} D_{RuO_4}}}} \quad (11)$$

パラメータの値の取得方法は表 4.5 の通りである。

表 4.5 迅速擬一次反応モデルの式を用いて $N$ を計算する際に値を取得すべきパラメータ

記号	式(11)中パラメータ	単位	値の取得方法
$H$	ヘンリー定数	$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Sasahira らの試験結果から相関式を得てそれを用いる (4.2.4.4.1)
$k_G$	気相物質移動係数	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	二重境膜モデルの式より算出 (4.2.4.4.2)
$k_2$	RuO <sub>4</sub> が液相で化学変化する際の反応速度定数	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{RuO_4}$ に既存の値あるいは推算値を用いるのであれば、 $N$ の測定により算出可能 (4.2.4.4.3)
$D_{RuO_4}$	液相中での RuO <sub>4</sub> の拡散係数	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	文献にデータ記載あり。推算が可能 (4.2.4.4.4)
$P_{RuO_4}$	RuO <sub>4</sub> 分圧	Pa	所与の条件として与えられる
$C_{HNO_2L}$	HNO <sub>2</sub> 濃度	$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	所与の条件として与えられる

##### 4.2.4.4.1. ヘンリー定数 $H$

RuO<sub>4</sub> のヘンリー定数 $H$  ( $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) の取得は、既報論文の値を元にした回帰式を用いる。吉田は、Sasahira らの試験結果<sup>4-10)</sup>を整理し、ヘンリー定数の計算式(4-12)を作成した。<sup>4-11,12)</sup>本研究では、この温度と硝酸濃度がパラメータとなる式(4-12)を用いて $H$ を与える。

$$H = \frac{1}{0.143 \times e^{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)} + 0.158(C_{HNO_3} - 1)} \quad (4-12)$$

#### 4.2.4.4.2. 気相物質移動係数 $k_G$

気相物質移動係数 $k_G$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ) は、気液単位接触面積あたりの吸収速度 $N$ の実測値と、二重境膜モデルの式(4-13)から求める。

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (4-13)$$

$K_G$  : 総括物質移動係数

$k_G$  : 気相物質移動係数

$H$  : ヘンリー定数

$k_L$  : 液相物質移動係数、反応吸収の場合は  $k_L'$

ここで、式(4-13)中の $K_G$ の定義式を示す式(4-14)。 $N$ は測定しているから、実験中の供給  $\text{RuO}_4$  の分圧と、セル通過後の  $\text{RuO}_4$  の分圧の差を実験結果から求めれば、 $K_G$ を算出することができる。

$$N = K_G(P_{\text{RuO}_4} - P_{\text{RuO}_4}^*) \quad (4-14)$$

$P_{\text{RuO}_4}^*$  : 平衡状態での  $\text{RuO}_4$  の分圧。今回の場合は定常状態の値を採用。

よって、 $k_L$ に測定値を用い、 $H$ を式(4-12)から求め、式(4-13)を用いて $k_G$ を算出することが可能である。

#### 4.2.4.4.3. 反応速度定数 $k_2$

式(11)を $k_2$ について解くと式(4-15)となる。式(4-15)に上述の各パラメータを代入することで、各試験における $k_2$ を得ることができる。

$$k_2 = \frac{H^2 k_G^2 N^2}{C_{\text{HNO}_2} L D_{\text{RuO}_4} (N - k_G P_{\text{RuO}_4})^2} \quad (4-15)$$

#### 4.2.4.4.4. RuO<sub>4</sub>の液相拡散係数 $D_{RuO_4}$

RuO<sub>4</sub>の液相拡散係数 $D_{RuO_4}$ は、Wilke-Chang 式(4-16)を用いて推算することが可能である。

$$D_{RuO_4} = \frac{7.4 \times 10^{-8} T \sqrt{\theta M}}{\mu V_m^{0.6}} \quad (4-16)$$

式(4-16)中の各パラメータは以下の通りに与えられる。

$D_{RuO_4}$ : 液相拡散係数 (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)

$M$ : 溶媒(水)の分子量(g·mol<sup>-1</sup>)

$T$ : 温度(K)

$\mu$ : 溶媒(水)の粘度(cp, mPa·s)

$V_m$ : 標準沸点における溶質(RuO<sub>4</sub>)の分子体積 (cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>)

$\theta$ : 会合定数、会合度 (-)

溶質を RuO<sub>4</sub>、溶媒を H<sub>2</sub>O とした各パラメータは以下の通りである。

溶質: RuO<sub>4</sub>

分子量: 65 (g·mol<sup>-1</sup>)

密度: 3.29 (g·cm<sup>-3</sup>)

分子体積 $V$ : 50.15 (cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>)

溶媒: H<sub>2</sub>O

分子量: 18 (g·mol<sup>-1</sup>)

粘度 $\mu$ : 1.0 (cp) (20 °C)

会合定数 $\theta$ : 2.6 (-)

なお、溶媒 (水) の粘度 $\mu$ は以下の式(4-17)で与えられる。

$$\mu = 2.414 \times 10^{-2} \times 10^{\frac{247.8}{T-140}} \quad (4-17)$$

式(4-17)および式(4-16)より、20°Cでの $D_{RuO_4}$ を計算すると、 $D_{RuO_4} = 1.42 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であった。これは、文献値  $7.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  とは倍程度の差がある。また、硝酸水溶液の場合には温度・粘度のデータその他、各硝酸濃度での会合定数を得る必要があることから、推算に必要なデータが不足している。本研究では便宜的に水中での拡散係数を適用した。

#### 4.2.5. 予測値の計算

表 4.6 に、モデル A およびモデル B で計算した LPF 等の予測値を示す。吸収液に水を用いた試験では 19%が吸収液に移行し、吸収液に硝酸-亜硝酸水溶液を用いた試験では 67~90%が吸収液に移行する予測結果となるよう、試験条件を設定した。 $k_G$ および $k_2$ は、令和 4 年度に行った 55°Cでの試験<sup>4,7)</sup>で得られた値を使用した。

表 4.6 LPF 等予測値の計算結果

パラメータ	単位	R5-55-W-2-1	R5-55-100-2-1	R5-55-100-1.75-1	R5-55-100-1.5-1
モデル A 純水への物質移動係数(予想値)	m/s	8.15×10 <sup>-4</sup>	-	-	-
モデル A 気液単位接触面積あたりの吸収速度 $N$ (予想値)	mol・m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	5.42×10 <sup>-7</sup>	-	-	-
モデル A 試験中の液相移行速度(予想値)	mol・s <sup>-1</sup>	4.96×10 <sup>-9</sup>	-	-	-
モデル A 液相移行割合(予想値)	-	19%	-	-	-
モデル A LPF(予想値)	-	81.4%	-	-	-
ヘンリー定数 $H$ <sup>*1</sup>	Pa・m <sup>3</sup> ・mol <sup>-1</sup>	59.34	43.26	43.26	43.26
気相物質移動係数 $k_G$ <sup>*2</sup>	mol・m <sup>-2</sup> ・s <sup>-1</sup> ・Pa <sup>-1</sup>	1.18×10 <sup>-6</sup>	1.18×10 <sup>-6</sup>	1.18×10 <sup>-6</sup>	1.18×10 <sup>-6</sup>
反応速度定数 $k_2$ <sup>*2</sup>	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	1.07	1.07	1.07	1.07
液相粘度 <sup>*3</sup>	cP, mPa s	0.51	0.51	0.51	0.51
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 $D_{RuO_4}$ <sup>*4</sup>	m <sup>2</sup> /s	3.13×10 <sup>-9</sup>	3.13×10 <sup>-9</sup>	3.13×10 <sup>-9</sup>	3.13×10 <sup>-9</sup>
モデル B 気液単位接触面積あたりの吸収速度 $N$ (予想値)	mol・m <sup>-2</sup> ・s <sup>-1</sup>	-	1.97×10 <sup>-6</sup>	2.25×10 <sup>-6</sup>	2.63×10 <sup>-6</sup>
モデル B 試験中の液相移行速度(予想値)	mol・s <sup>-1</sup>	-	1.80×10 <sup>-8</sup>	2.06×10 <sup>-8</sup>	2.40×10 <sup>-8</sup>
モデル B 液相移行割合(予想値)	-	-	67%	77%	90%
モデル B LPF(予想値)	-	-	32.5%	22.9%	10.0%

\*1 Kazuo Yoshida 式<sup>4,11,12)</sup>より計算

\*2 令和 4 年度の実験結果から

\*3 水として計算、硝酸濃度が高い場合には真値との乖離大

\*4 Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算

#### 4.2.6. 試験データの整理方法

Ru-LPF の予測値と実測値を比較し、どの程度の乖離があるか評価し、乖離の原因を考察する。試験では気液単位接触面積あたりの吸収速度 $N$ の実測値を得る。試験結果の整理は基本的に先行研究<sup>4,7)</sup>と同様に、 $N$ から $k_L$ 等を計算した。

### 4.3. 結果

以下の項に試験結果を示す。なお、試験結果の値は、反応管がホウケイ酸ガラスである場合のものであり、壁面沈着の割合は経路表面によって異なる点に留意する必要がある。

#### 4.3.1. 水を吸収液とした試験(R5-55-W-2-1)

R5-55-W-2-1 試験は、水を吸収液として用いた試験である。硝酸・亜硝酸を含む試験に対する対照試験、およびモデル式 A の精度の検証のために行ったものである。試験条件の概要と各部位での Ru の回収量等の測定値を表 4.7 に、それらの測定値を集約した結果を表 4.8 示す。本試験における LPF は 85.2%であり、この割合で RuO<sub>4</sub> が反応容器を通過したことを示している。モデル式 A での LPF の予測値が 81.4%であったことから、予測値と実測値の誤差は LPF の値で 3.8%であった。誤差要因となりうる壁面沈着は投入見込 Ru 量に対して 3.8%であった。なお、表中の「1 ppb 補正」は、ICP-MS による Ru の定量分析で、1 ppb の Ru 標準液を外部標準として何度か分析し、測定中の値のブレを補正したものである。

表 4.7 R5-55-W-2-1 試験条件および回収 Ru 測定値

試験後解析	単位	メモ	R5-55-W-2-1
実験日	-		2023年8月1日
温度	℃		55
全体の吸引ガス	NL/min		2
RuO <sub>4</sub> キャリアガス	NL/min		0.1
硝酸濃度	mmol/L		0
亜硝酸ナトリウム濃度	mmol/L		0
液相体積	m <sup>3</sup>		4.95×10 <sup>-5</sup>
試験後重量 (セル吸収液)	g		47.57
硝酸洗浄液 (セル上流側) 液量	ml	容器の洗浄液	50
硝酸洗浄液(セル中央部) 液量	ml	容器の洗浄液	50
硝酸洗浄液 (セル下流側+配管) 液量	ml	容器の洗浄液	50
硝酸洗浄液 (セル上流側) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	4
硝酸洗浄液(セル中央部) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	21
硝酸洗浄液 (セル下流側+配管) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	7
セル吸収液 液量	ml	吸収液+NaOHaq の量	57.57
セル吸収液 Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	2351
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT1) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT2) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT1) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT2) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT1) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	4716
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT2) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	144
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT1) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	3392
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT2) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	111
ペルオキシ処理液 (セル上流側) 液量	ml	容器の洗浄液	358
ペルオキシ処理液 (セル中央部) 液量	ml	容器の洗浄液	824
ペルオキシ処理液 (セル下流側+配管) 液量	ml	容器の洗浄液	350
ペルオキシ処理液 (セル上流側) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	40
ペルオキシ処理液 (セル中央部) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	20
ペルオキシ処理液 (セル下流側+配管) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	43

表 4.8 R5-55-W-2-1 試験結果

パラメータ	単位	R5-55-W-2-1
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT1) Ru 量	mol	$1.40 \times 10^{-5}$
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT2) Ru 量	mol	$4.28 \times 10^{-7}$
セル上流側 Ru 量	mol	$1.44 \times 10^{-7}$
セル中央部 Ru 量	mol	$1.51 \times 10^{-6}$
セル下流側+配管 Ru 量	mol	$1.52 \times 10^{-7}$
NaOH ガス捕集液下流 OUT1 Ru 量	mol	$1.01 \times 10^{-5}$
NaOH ガス捕集液下流 OUT2 Ru 量	mol	$3.28 \times 10^{-7}$
合計 Ru (上流、検証用)	mol	$1.44 \times 10^{-5}$
合計 Ru (試験)	mol	$1.22 \times 10^{-5}$
液相移行割合	%	<b>12.4%</b>
Ru LPF	%	<b>85.2%</b>
Ru 壁面沈着	%	<b>3.8%</b>

#### 4.3.2. 硝酸・亜硝酸水溶液を吸収液とした試験(R5-55-100-2-1)

R5-55-100-2-1 試験は、硝酸・亜硝酸水溶液を吸収液として用いた試験である。モデル式 B の精度の検証のために行ったものである。試験条件の概要と各部位での Ru の回収量等の測定値を表 4.9 に、それらの測定値を集約した結果を表 4.10 示す。本試験における LPF は 34.5%であり、この割合で RuO<sub>4</sub> が反応容器を通過したことを示している。モデル式 B での LPF の予測値が 32.5%であったことから、予測値と実測値の誤差は LPF の値で 2%であった。誤差要因となりうる壁面沈着は投入見込 Ru 量に対して 8.8%であった。

表 4.9 R5-55-100-2-1 試験条件および回収 Ru 測定値

試験後解析	単位	メモ	R5-55-100-2-1
実験日	-		2023年8月8日
温度	℃		55
全体の吸引ガス	NL/min		2
RuO <sub>4</sub> キャリアガス	NL/min		0.1
硝酸濃度	mmol/L		2000
亜硝酸ナトリウム濃度	mmol/L		100
液相体積	m <sup>3</sup>		4.95×10 <sup>-5</sup>
試験後重量 (セル吸収液)	g		46.78
硝酸洗浄液 (セル上流側) 液量	ml	容器の洗浄液	50
硝酸洗浄液(セル中央部) 液量	ml	容器の洗浄液	60
硝酸洗浄液 (セル下流側+配管) 液量	ml	容器の洗浄液	50
硝酸洗浄液 (セル上流側) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	1373
硝酸洗浄液(セル中央部) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	2518
硝酸洗浄液 (セル下流側+配管) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	1518
セル吸収液 液量	ml	吸収液+NaOHaq の量	96.78
セル吸収液 Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	15057
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT1) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT2) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT1) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT2) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT1) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	6913
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT2) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	277
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT1) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	3255
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT2) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	4
ペルオキシ処理液 (セル上流側) 液量	ml	容器の洗浄液	330.38
ペルオキシ処理液 (セル中央部) 液量	ml	容器の洗浄液	792.17
ペルオキシ処理液 (セル下流側+配管) 液量	ml	容器の洗浄液	370.4
ペルオキシ処理液 (セル上流側) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	90
ペルオキシ処理液 (セル中央部) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	54
ペルオキシ処理液 (セル下流側+配管) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	86

表 4.10 R5-55-100-2-1 試験結果

パラメータ	単位	R5-55-100-2-1
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT1) Ru 量	mol	2.05×10 <sup>-5</sup>
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT2) Ru 量	mol	8.22×10 <sup>-7</sup>
セル上流側 Ru 量	mol	9.72×10 <sup>-7</sup>
セル中央部 Ru 量	mol	1.63×10 <sup>-5</sup>
セル下流側+配管 Ru 量	mol	1.07×10 <sup>-6</sup>
NaOH ガス捕集液下流 OUT1 Ru 量	mol	9.66×10 <sup>-6</sup>
NaOH ガス捕集液下流 OUT2 Ru 量	mol	1.04×10 <sup>-8</sup>
合計 Ru (上流、検証用)	mol	2.13×10 <sup>-5</sup>
合計 Ru (試験)	mol	2.80×10 <sup>-5</sup>
液相移行割合	%	58.2%
Ru LPF	%	34.5%
Ru 壁面沈着	%	8.8%

#### 4.3.3. 硝酸・亜硝酸水溶液を吸収液とした試験(R5-55-100-1.75-1)

R5-55-100-1.75-1 試験は、硝酸・亜硝酸水溶液を吸収液として用いた試験である。R5-55-100-2-1 と同様に、モデル式 B の精度の検証のために行ったものである。他の硝酸・亜硝酸水溶液を吸収液として用いた試験との実験条件の違いは検体ガスの吸引速度であり、R5-55-100-2-1 試験よりも遅いため、反応管内での滞留時間が長い。これに影響される形で、検体ガス中の RuO<sub>4</sub> 濃度がやや高くなる条件である。

試験条件の概要と各部位での Ru の回収量等の測定値を表 4.11 に、それらの測定値を集約した結果を表 4.12 示す。本試験における LPF は 32.1% であり、この割合で RuO<sub>4</sub> が反応容器を通過したことを示している。モデル式 B での LPF の予測値が 22.9% であったことから、予測値と実測値の誤差は LPF の値で 9.2% であった。誤差要因となりうる壁面沈着は投入見込 Ru 量に対して 12.0% であった。

表 4.11 R5-55-100-1.75-1 試験条件および回収 Ru 測定値

試験後解析	単位	メモ	R5-55-100-1.75-1
実験日	-		2023年8月30日
温度	℃		55
全体の吸引ガス	NL/min		1.75
RuO <sub>4</sub> キャリアガス	NL/min		0.1
硝酸濃度	mmol/L		2000
亜硝酸ナトリウム濃度	mmol/L		100
液相体積	m <sup>3</sup>		4.95×10 <sup>-5</sup>
試験後重量 (セル吸収液)	g		48.37
硝酸洗浄液 (セル上流側) 液量	ml	容器の洗浄液	50
硝酸洗浄液(セル中央部) 液量	ml	容器の洗浄液	50
硝酸洗浄液 (セル下流側+配管) 液量	ml	容器の洗浄液	50
硝酸洗浄液 (セル上流側) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	3215.94
硝酸洗浄液(セル中央部) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	5159.81
硝酸洗浄液 (セル下流側+配管) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	2431.72
セル吸収液 液量	ml	吸収液+NaOHaq の量	98.37
セル吸収液 Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	13736.61
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT1) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT2) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT1) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT2) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT1) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	6483.44
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT2) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	187.70
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT1) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	3074.24
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT2) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	0.00
ペルオキシ処理液 (セル上流側) 液量	ml	容器の洗浄液	317.60
ペルオキシ処理液 (セル中央部) 液量	ml	容器の洗浄液	774.50
ペルオキシ処理液 (セル下流側+配管) 液量	ml	容器の洗浄液	366.50
ペルオキシ処理液 (セル上流側) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	51.51
ペルオキシ処理液 (セル中央部) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	39.15
ペルオキシ処理液 (セル下流側+配管) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	46.19

表 4.12 R5-55-100-1.75-1 試験結果

パラメータ	単位	R5-55-100-1.75-1
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT1) Ru 量	mol	$1.92 \times 10^{-5}$
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT2) Ru 量	mol	$5.57 \times 10^{-7}$
セル上流側 Ru 量	mol	$1.75 \times 10^{-6}$
セル中央部 Ru 量	mol	$1.62 \times 10^{-5}$
セル下流側+配管 Ru 量	mol	$1.37 \times 10^{-6}$
NaOH ガス捕集液下流 OUT1 Ru 量	mol	$9.13 \times 10^{-6}$
NaOH ガス捕集液下流 OUT2 Ru 量	mol	0
合計 Ru (上流、検証用)	mol	$1.98 \times 10^{-5}$
合計 Ru (試験)	mol	$2.85 \times 10^{-5}$
液相移行割合	%	<b>57.0%</b>
<b>Ru LPF</b>	%	<b>32.1%</b>
<b>Ru 壁面沈着</b>	%	<b>12.0%</b>

#### 4.3.4. 硝酸・亜硝酸水溶液を吸収液とした試験(R5-55-100-1.5-1)

R5-55-100-1.5-1 試験は、硝酸・亜硝酸水溶液を吸収液として用いた試験である。R5-55-100-2-1、R5-55-100-1.75-1 試験と同様に、モデル式 B の精度の検証のために行ったものである。他の硝酸・亜硝酸水溶液を吸収液として用いた試験との実験条件の違いは検体ガスの吸引速度であり、R5-55-100-2-1 試験よりも遅いため、反応管内での滞留時間が長い。これに影響される形で、検体ガス中の  $\text{RuO}_4$  濃度が高くなる条件である。

試験条件の概要と各部位での Ru の回収量等の測定値を表 4.13 に、それらの測定値を集約した結果を表 4.14 示す。本試験における LPF は 19.6% であり、この割合で  $\text{RuO}_4$  が反応容器を通過したことを示している。モデル式 B での LPF の予測値が 10.0% であったことから、予測値と実測値の誤差は LPF の値で 9.6% であった。誤差要因となりうる壁面沈着は投入見込 Ru 量に対して 14.4% であった。

表 4.13 R5-55-100-1.5-1 試験条件および回収 Ru 測定値

試験後解析	単位	メモ	R5-55-100-1.5-1
実験日	-		2023年8月22日
温度	℃		55
全体の吸引ガス	NL/min		1.5
RuO <sub>4</sub> キャリアガス	NL/min		0.1
硝酸濃度	mmol/L		2000
亜硝酸ナトリウム濃度	mmol/L		100
液相体積	m <sup>3</sup>		4.95×10 <sup>-5</sup>
試験後重量 (セル吸収液)	g		43.93
硝酸洗浄液 (セル上流側) 液量	ml	容器の洗浄液	50
硝酸洗浄液(セル中央部) 液量	ml	容器の洗浄液	50
硝酸洗浄液 (セル下流側+配管) 液量	ml	容器の洗浄液	50
硝酸洗浄液 (セル上流側) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	4730.99
硝酸洗浄液(セル中央部) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	6900.07
硝酸洗浄液 (セル下流側+配管) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	1571.23
セル吸収液 液量	ml	吸収液+NaOHaq の量	93.93
セル吸収液 Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	20403.18
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT1) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT2) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT1) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT2) 液量	ml		300
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT1) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	6646.11
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT2) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	204.72
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT1) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	2229.57
NaOH ガス捕集液 (下流 OUT2) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	1.81
ペルオキシ処理液 (セル上流側) 液量	ml	容器の洗浄液	323.64
ペルオキシ処理液 (セル中央部) 液量	ml	容器の洗浄液	765.90
ペルオキシ処理液 (セル下流側+配管) 液量	ml	容器の洗浄液	360.27
ペルオキシ処理液 (セル上流側) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	131.56
ペルオキシ処理液 (セル中央部) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	146.46
ペルオキシ処理液 (セル下流側+配管) Ru 濃度	ppb	1 ppb 補正後	60.32

表 4.14 R5-55-100-1.5-1 試験結果

パラメータ	単位	R5-55-100-1.5-1
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT1) Ru 量	mol	1.97×10 <sup>-5</sup>
NaOH ガス捕集液 (上流 OUT2) Ru 量	mol	6.08×10 <sup>-7</sup>
セル上流側 Ru 量	mol	2.76×10 <sup>-6</sup>
セル中央部 Ru 量	mol	2.35×10 <sup>-5</sup>
セル下流側+配管 Ru 量	mol	9.92×10 <sup>-7</sup>
NaOH ガス捕集液下流 OUT1 Ru 量	mol	6.62×10 <sup>-6</sup>
NaOH ガス捕集液下流 OUT2 Ru 量	mol	5.39×10 <sup>-9</sup>
合計 Ru (上流、検証用)	mol	2.03×10 <sup>-5</sup>
合計 Ru (試験)	mol	3.39×10 <sup>-5</sup>
液相移行割合	%	<b>69.4%</b>
Ru LPF	%	<b>19.6%</b>
Ru 壁面沈着	%	<b>14.4%</b>

#### 4.4. 考察

##### 4.4.1. 試験結果の整理

表 4.15 に、各試験結果での LPF の予測値と実測値を示す。概ね、予測値と実測値は近い値を示した。また、ガス流速が高くなる（滞留時間が短くなる）条件ほど、LPF が大となる傾向は、これまでの試験結果と同様であった。全ての実験で、実測値での LPF の方がやや大きい傾向がみられた。

表 4.15 試験結果における LPF の予測値と実測値の比較

I.D.	LPF 予測値	LPF 実測値	使用モデル
R5-55-W-2-1	81%	85%	物理吸収(モデル A)
R5-55-100-2-1	33%	35%	化学吸収(モデル B)
R5-55-100-1.75-1	23%	32%	化学吸収(モデル B)
R5-55-100-1.5-1	10%	20%	化学吸収(モデル B)

##### 4.4.2. ガス吸収モデルの検証

LPF の予測値と実測値の比較を図 4.8 に示す。図中の亜硝酸系予測値はモデル B を用いた予測値を示し、水系予測値はモデル A を用いた予測値を示す。”実測値下限”は、試験中に Ru の壁面沈着が無視でき、気相から除去された Ru は全て液相へ移行したと仮定した場合の LPF の値である。”実測値上限”は、壁面沈着分の Ru を LPF の計算から除した値であり、吸収液の回収漏れ等も考慮した最悪値である。試験結果の真値はこの下限と上限の間に存在するものと考えられる。全ての試験で、LPF の実測値は予測値よりも高く、非安全側の予測値を与えていた。

予測値と実測値の差異の要因として、壁面沈着の影響が考えられる。モデル式 A、B を得るにあたって用いた令和 4 年度の試験結果では、吸収液回収 Ru と壁面沈着 Ru を合算した試験結果を元に、モデル式に与えるパラメータを設定していた。この場合、壁面沈着の分 LPF を過小に評価（より多くの Ru が経路内で捕集されると評価）してしまう可能性がある。特に今回のように比表面積が小さい系では、相対的に壁面沈着分の Ru の割合が小さくなり、結果として LPF の過小評価の程度が大きくなったものと考えられる。それ故、壁面沈着の割合が多い条件（R5-55-100-1.75-1、R5-55-100-1.5-1）では、誤差が大きく、壁面沈着の割合が小さい条件（R5-55-W-2-1）では誤差が小さかったものと考察される。次項でモデル式の修正を試みた。

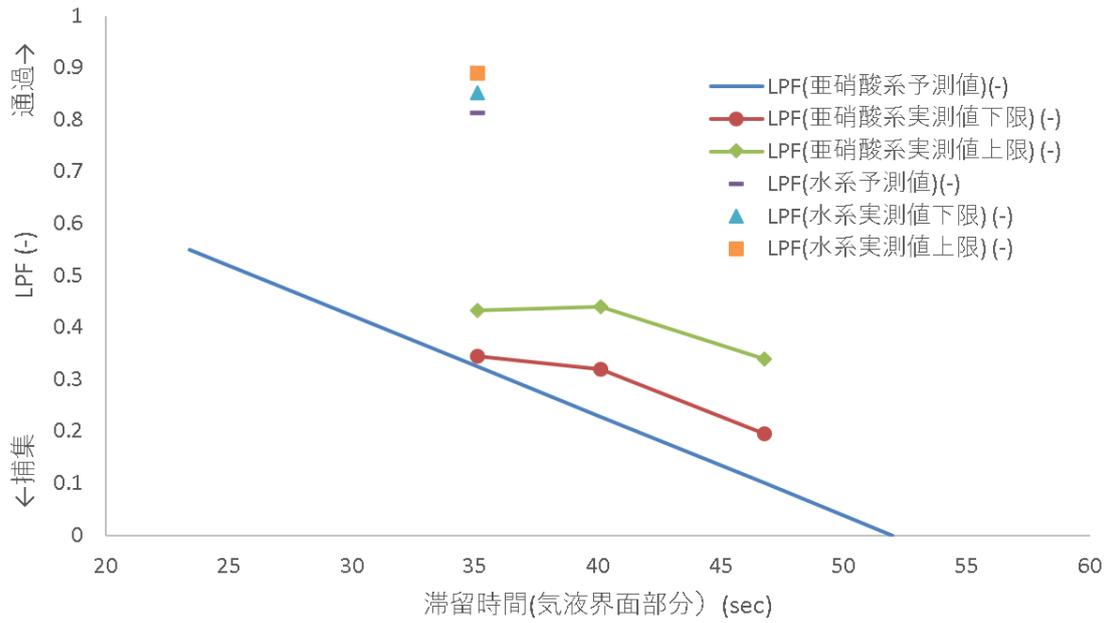


図 4.8 LPF 予測値と実測値の比較

#### 4.4.3. モデル式 A の修正および修正予測値と実測値の比較

壁面沈着を含まない、ガス吸収液のみでの  $Ru$  吸収量を元に各パラメータを計算し、モデル式 A (式(4-1)) の修正を試みた。令和 4 年度に水を吸収液として得られた、液総物質移動係数と温度の関係を図 4.9 に示す。このプロットの回帰式より、修正されたモデル A の式(4-18)を得た。

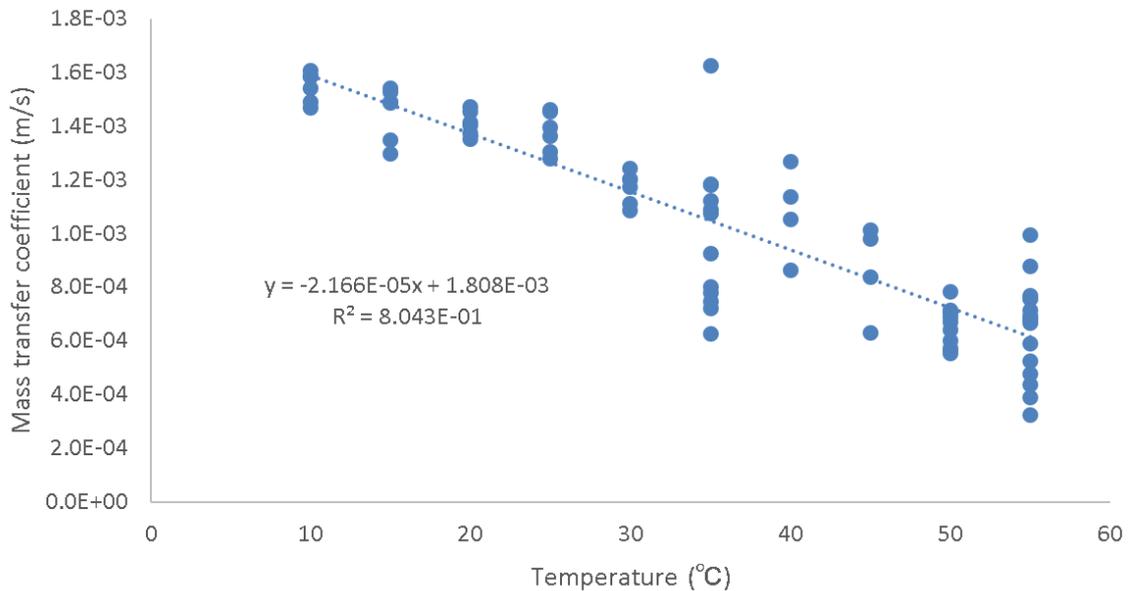


図 4.9 吸収液を水とした場合の  $Ru$  液相物質移動係数と温度の関係

$$k_L = -2.17 \times 10^{-5}T + 1.81 \times 10^{-3} \quad (4-18)$$

式(4-18)と式(4-2)より得た $N$ を用いて、LPFの予測値(表4.6)を更新した。結果を表4.16に示す。LPFの予測値はより大となった。予測値およびその修正値と、実測値を表4.17に比較した。修正モデルAの予測値はより実測値に近い値であった。壁面沈着の影響を排除した結果、LPFの予測値がより大となり、実測値に近づく結果となった。ただし、図4.9に示す通り、試験結果のバラツキが大きく、回帰式の精度向上が課題となる。

表 4.16 モデル A および修正モデル A による R5-55-W-2-1 の LPF 予測値の比較

パラメータ	単位	R5-55-W-2-1	R5-55-W-2-1 (修正モデル A)
モデル A 純水への物質移動係数(予想値)	m/s	$8.15 \times 10^{-4}$	$6.17 \times 10^{-4}$
モデル A 気液単位接触面積あたりの吸収速度 $N$ (予想値)	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$5.42 \times 10^{-7}$	$4.11 \times 10^{-7}$
モデル A 試験中の液相移行速度(予想値)	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	$4.96 \times 10^{-9}$	$3.75 \times 10^{-9}$
モデル A 液相移行割合(予想値)	-	18.6%	14.1%
モデル A LPF(予想値)	-	81.4%	85.9%

表 4.17 LPF 予測値・修正予測値・実測値の比較 (R5-55-W-2-1)

I.D.	LPF 予測値 (モデル A)	LPF 予測値 (修正モデル A)	LPF 実測値
R5-55-W-2-1	81.4%	85.9%	85.2%

#### 4.4.4. モデル式 B の修正および修正予測値と実測値の比較

モデル B の修正は、式(11)に与える各パラメータを、吸収液のみで回収された Ru の試験結果から得られた値に更新することで行った。他のパラメータは試験条件に応じて所与のものとなるから、 $k_G$  および  $k_2$  を更新することで、LPF の予測値を修正することができる。修正モデル B を用いて LPF の予測値 (表 4.6) を更新した。結果を表 4.18 に示す。修正前と比較して、LPF の予測値はより大となった。予測値およびその修正値と、実測値を表 4.19 に比較した。修正モデル B の予測値は試験 R5-55-100-2-1 では修正前よりも乖離が大であったが、他の 2 試験では実測値に近い値であった。

表 4.18 モデル B および修正モデル B による LPF 予測値の比較 (硝酸・亜硝酸系)

パラメータ	単位	R5-55-100-2-1	R5-55-100-2-1 (修正モデル B)	R5-55-100-1.75-1	R5-55-100-1.75-1 (修正モデル B)	R5-55-100-1.5-1	R5-55-100-1.75-1 (修正モデル B)
ヘンリー定数 $H_{*1}$	Pa・m <sup>3</sup> ・mol <sup>-1</sup>	43.26	43.26	43.26	43.26	43.26	43.26
気相物質移動係数 $k_G$ <sup>*2</sup>	mol・m <sup>-2</sup> ・s <sup>-1</sup> ・Pa <sup>-1</sup>	1.18×10 <sup>-6</sup>	<b>1.10×10<sup>-6</sup></b>	<b>1.18×10<sup>-6</sup></b>	<b>1.10×10<sup>-6</sup></b>	<b>1.18×10<sup>-6</sup></b>	<b>1.10×10<sup>-6</sup></b>
反応速度定数 $k_2$ <sup>*2</sup>	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	1.07	<b>0.214</b>	1.07	<b>0.214</b>	1.07	<b>0.214</b>
液相粘度 <sup>*3</sup>	cP, mPa s	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 $D_{RuO_4}$ <sup>*4</sup>	m <sup>2</sup> /s	3.13×10 <sup>-9</sup>	3.13×10 <sup>-9</sup>	3.13×10 <sup>-9</sup>	3.13×10 <sup>-9</sup>	3.13×10 <sup>-9</sup>	3.13×10 <sup>-9</sup>
モデル B 気液単位接触面積あたりの吸収速度 $N$ (予想値)	mol・m <sup>-2</sup> ・s <sup>-1</sup>	1.97×10 <sup>-6</sup>	<b>1.69×10<sup>-6</sup></b>	2.25×10 <sup>-6</sup>	<b>1.93×10<sup>-6</sup></b>	2.63×10 <sup>-6</sup>	<b>2.25×10<sup>-6</sup></b>
モデル B 試験中の液相移行速度 (予想値)	mol・s <sup>-1</sup>	1.80×10 <sup>-8</sup>	<b>1.54×10<sup>-8</sup></b>	2.06×10 <sup>-8</sup>	<b>1.76×10<sup>-8</sup></b>	2.40×10 <sup>-8</sup>	<b>2.06×10<sup>-8</sup></b>
モデル B 液相移行割合(予想値)	-	67.5%	<b>57.8%</b>	77.1%	<b>66.1%</b>	90.0%	<b>77.1%</b>
モデル B LPF(予想値)	-	32.5%	<b>42.2%</b>	22.9%	<b>33.9%</b>	10.0%	<b>22.9%</b>

\*1 Kazuo Yoshida 式より計算

\*2 令和 4 年度の実験結果から

\*3 水として計算, 硝酸濃度が高い場合には真値との乖離大

\*4 Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算

表 4.19 LPF 予測値・修正予測値・実測値の比較（硝酸・亜硝酸系）

I.D.	LPF 予測値 (モデル B)	LPF 予測値 (修正モデル B)	LPF 実測値
R5-55-100-2-1	32.5%	42.2%	34.5%
R5-55-100-1.75-1	22.9%	33.9%	32.1%
R5-55-100-1.5-1	10.0%	22.9%	19.6%

#### 4.4.5. 修正モデル A・B を用いた LPF 予測値と実測値の比較検証

図 4.10 に修正した LPF 予測値と試験結果（上限・下限値）を示す。LPF の予測値は試験結果の範囲内に収まる結果となった。実測値に上限値・下限値が存在するのは壁面沈着の影響を受けるためであり、今回実施したスケールの試験では、 $\text{RuO}_4$  の液相移行を考慮する上での誤差要因として壁面沈着の影響は無視できないことが分かる。

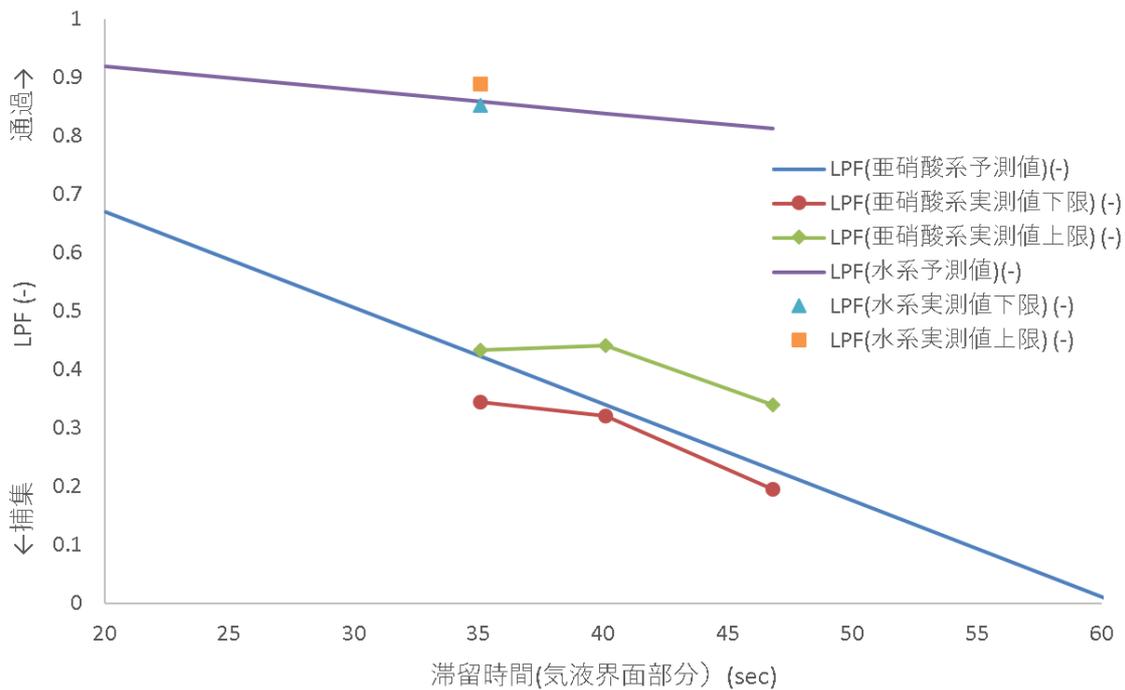


図 4.10 LPF の修正予測値と実測値の比較

#### 4.5. 結言

本研究では、気体状  $\text{RuO}_4$  の液相移行を、物理吸収、化学吸収の 2 種に分けてモデル化し、先行研究<sup>4,6,4,7</sup>よりも大スケールでの実験を行い、その実験結果とモデルによる予測値を比較することでモデルの妥当性を検証した。結果として、作成したモデル A (物理吸収)、

モデル B (迅速擬一次反応による化学吸収) 共に実験結果とは乖離が生じた。その要因はモデル作成の際に基となった試験結果の整理方法にあり、回帰式の係数やパラメータの値について、壁面沈着を含めないものに変更し、モデルの修正を行った。修正後のモデルを用いた予測値と実測値は近い値を示した。ただし、モデル B を対象とした実験では、LPF の値で 10%程度に相当する量の Ru が壁面沈着分として回収されており、誤差要因となっている。したがって、より気体状 Ru に対して反応性の高い壁面材料が存在する条件では、壁面沈着分の Ru が増えると予想される。反応性の高い壁面材料と、化学吸収が生じると予想される液相が共存する条件では、Ru の移行挙動は複雑なものになる可能性がある。実事故を考慮した場合には、このような複合的な条件での知見の取得が必要であると考えられる。

図 4.11 に、蒸発乾固事故における気体状 Ru の移行経路と本研究の関係を示す。放出された気体状 Ru は、凝縮性ガス (水・硝酸の蒸気) の露点よりも高温の条件では、壁面沈着が主な移行先となる。これは、高温では  $\text{RuO}_4$  の分解が関与する化学吸着が活発に行われることや、沈着 Ru による自己触媒的な沈着促進するためである。一方で、露点よりも低温の条件では凝縮液が生じ、液相が主な移行先となるものと考えられる。

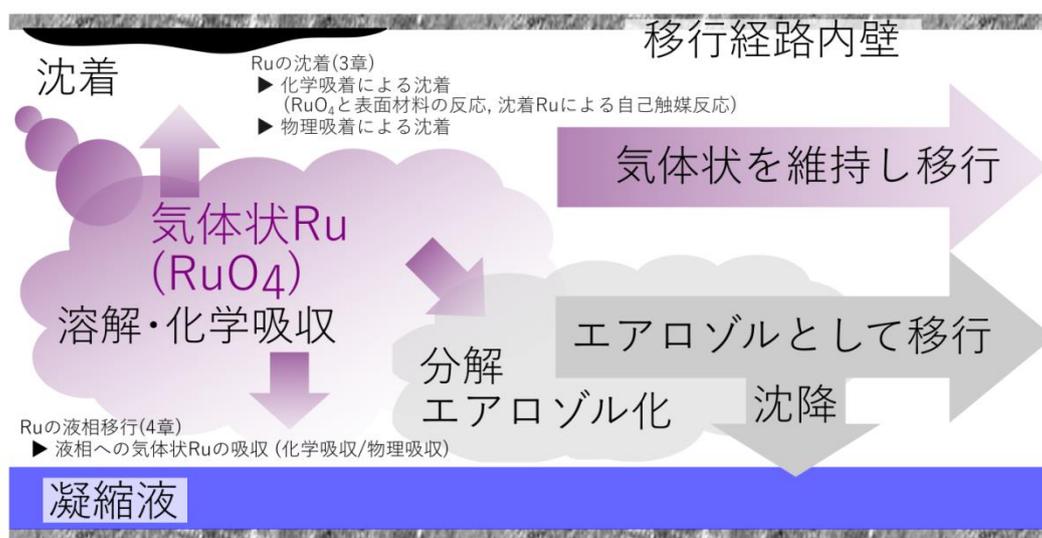


図 4.11 蒸発乾固事故における気体状 Ru の移行経路と本研究の関係

#### 4.6. 参考文献

- 4-1) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 27 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験）事業 事業報告書 [Internet]. 原子力規制庁 技術基盤グループ 安全技術管理官（核燃料廃棄物）;2016 [cited 2022 Jan 19]. Report No.: 271401. Available from: <https://www.nsr.go.jp/data/000186106.pdf>.
- 4-2) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 28 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書 [Internet]. 2017 [cited 2022 Jan 19]. Report No.: 281401. Available from: <https://www.nsr.go.jp/data/000210760.pdf>.
- 4-3) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 29 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る研究）事業 事業報告書 [Internet]. 2018 [cited 2022 Jan 19]. Available from: <https://www.nsr.go.jp/data/000256373.pdf>.
- 4-4) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 30 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書 [Internet]. 2019 [cited 2022 Jan 19]. Available from: <https://www.nsr.go.jp/data/000317612.pdf>.
- 4-5) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 31 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書 [Internet]. 2020 [cited 2022 Jan 19]. Report No.: 20191407. Available from: <https://www.nsr.go.jp/data/000319224.pdf>.
- 4-6) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 令和 3 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等）事業 事業報告書 [Internet]. 2022 [cited 2022 Jan 19]. Report No.: 20191407. Available from: <https://www.nra.go.jp/nra/chotatsu/buppin-itaku/itaku/040000810.html>.
- 4-7) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 令和 4 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等）事業 事業報告書. 2023.
- 4-8) Yoshida N, Ohno T, Yoshida R, et al. 気体状四酸化ルテニウムの液相への移動挙動に及ぼす亜硝酸の影響. JAEA-Research [Internet]. 2022 [cited 2022 May 16];2021-011. Available from: <https://jopss.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Research-2021-011.pdf>.

- 4-9) 化学工学便覧. 改訂 7 版. Tōkyō: 丸善出版; 2011.
- 4-10) Sasahira A, Kawamura F. Formation rate and gas-liquid equilibrium of RuO<sub>4</sub>. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 1988;25:472–478.
- 4-11) 桧山美奈, 玉置等史, 吉田一雄. SCHERN: 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での NO<sub>x</sub> の化学的挙動解析プログラム. *JAEA-Data/Code*. 2019;1–17.
- 4-12) 吉田一雄, 玉置等史, 桧山美奈. SCHERN-V2: 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での化学的挙動解析プログラム解説書. *JAEA-Data/Code*. 2021;1–35.

## 5. Cs 等の準揮発性物質の移行挙動の把握

### 5.1. 概要

既往の報告<sup>5-1)</sup>によると、蒸発乾固の事象進展は、溶液・物質の状態・温度上昇速度の観点から、沸騰初期段階、沸騰晩期段階、乾固段階、乾固後の温度上昇段階という4つの段階で整理されている。既往の研究<sup>5-9)</sup>では、準揮発性物質の移行挙動として、主に沸騰晩期段階から急激な気相移行が想定される揮発性 Ru に関する科学的・技術的知見を収集・蓄積している。一方で、仮に蒸発乾固事象が進展して乾固後の温度上昇段階まで達した場合には、Cs 等の準揮発性物質を含む化合物等（以下、「Cs 化合物等」という。）が揮発し気相へ移行する可能性が考えられる<sup>5-1)</sup>。よって、乾固後の温度上昇段階を想定する場合、Cs 化合物等の移行挙動を把握する必要がある。また、実施設での Cs 化合物等の気相移行挙動を評価するには、実廃液の乾固物で想定される温度挙動を含めた挙動を解析するモデルが必要である。

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

また、Cs 化合物等の気相移行挙動を評価できるようにするため、既往の乾固物の温度挙動解析モデルに Cs の放出速度等のモデル等を導入した（以下、「乾固物温度解析モデルの整備」という。）（5.3）。

## 5.2. Cs 化合物等の移行挙動の把握

### 5.2.1 概要

Ru が揮発する温度範囲よりも高温の条件下では、廃液中に存在する Cs および Rb は Mo あるいは Tc と複酸化物（ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{CsTcO}_4$ 、 $\text{RbTcO}_4$ ）を形成する可能性がある。<sup>5-10,11)</sup>そこで、令和3年度に Tc の代替物質として Re を使用して試験を行ったところ、Mo あるいは Re の共存が Cs および Rb の揮発性に影響を及ぼす可能性が示唆された。<sup>5-8)</sup>具体的には、Re の添加によって模擬乾固物中  $\text{CsReO}_4$  および  $\text{RbReO}_4$  が生成し、 $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  で揮発する結果が示された。また、残りの Cs および Rb は  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  および  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  を生成し  $1000^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$  で揮発する結果が示された。次に、 $\text{CsReO}_4$ 、 $\text{RbReO}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  および  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  のうち揮発する温度が比較的低い  $\text{CsReO}_4$  および  $\text{RbReO}_4$  に着目し、加熱により発生した Cs 化合物等の移行挙動を把握するために必要な試験条件を検討した。<sup>5-8)</sup> Re 添加模擬乾固物を加熱してガス状の  $\text{CsReO}_4$  および  $\text{RbReO}_4$  を発生させ、これらのガス状物質を温度の低下した移行経路に導入する試験を行い、比較的低融点の化合物である  $\text{CsReO}_4$  および  $\text{RbReO}_4$  は  $400^\circ\text{C}$  条件においてガスとして残存する可能性があるとの結果を得た。<sup>5-8)</sup>そこで、令和4年度はより低温条件での移行挙動を調査することにした。また、滞留時間が長くなることでこれらの化合物のガスのエアロゾル化が進む可能性があるため、移行挙動に対する滞留時間の影響も調査した。結果として、滞留時間が長いほど、また、移行経路の温度が低いほど、エアロゾル化が進むことを確認した。<sup>5-9)</sup>今年度は、さらに滞留時

間が長い場合の移行挙動を調査した。また、移行経路温度 400°Cではエアロゾル化が比較的遅く、100°C~300°Cでは速やかにエアロゾル化が進んだとみられたことから、中間の温度である 350°Cでの試験も行った。

### 5.2.2 試料

試料として Re 添加模擬廃液を使用した。Re 添加模擬廃液の組成を表 5.1 に示す。模擬廃液<sup>5-4-7)</sup>に Re を添加することで Re の濃度を  $3.0 \times 10^{-2}$  mol/L とし、Re 添加模擬廃液を調製した。この Re 濃度は文献<sup>5-10)</sup>での Cs と Tc のモル比約 2.3 : 1 を参考に設定した。

各廃液は加熱して乾固物試料とした。このとき、昇温速度 5°C/min で 550°Cまで加熱し、550°Cを 1 h 保持することで乾固物試料を作製した。作製した乾固物試料を Cs 化合物等移行挙動試験に使用した。

表 5.1 Re 添加模擬廃液の組成

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

### 5.2.3 試験装置

図 5.1 に Cs 化合物等移行挙動試験装置の概要図、図 5.2 に Cs 化合物等移行挙動試験装置の写真を示す。Cs 化合物等移行挙動試験装置は Re 添加模擬乾固物を電気炉で加熱し放出された Cs 化合物等の量を把握するとともに Cs 化合物等の移行挙動を調査する装置である。石英管（内径 36 mm）、電気炉、冷却管、リボンヒーター、メインフィルタ（石英フィルタ；東京ダイレック製 2500QAT-UP を使用）、ガス吸収液、バックアップフィルタ（石英フィルタ；東京ダイレック製 2500QAT-UP を使用、以下 BU フィルタという。）および掃排気部から成る。なお、昨年度とほぼ同じ構成であるが、エアロゾル回収効率の向上のために BU フィルタ 2 枚を追加した。ガス吸収液に近い上流側の BU フィルタを BU フィルタ 1、排気ポンプに近い下流側の BU フィルタを BU フィルタ 2 とした。

電気炉で加熱される石英管部分に廃液乾固物試料を設置する。加熱された廃液乾固物試料からガス状となった Cs 化合物等が放出され、ガス状の化合物を掃気 N<sub>2</sub> により下流へ運ぶ。廃液乾固物試料の下流を廃液乾固物試料よりも低い一定の温度で保持した区間（温度一定区間）にするため、冷却管によって冷却される区間を設けた。冷却管後のリボンヒーターによる加熱により温度を一定にし、温度一定区間を形成する。リボンヒーターで加熱される区間にメインフィルタを設置し、ガス状の化合物が冷却されて生成したエアロゾル状物質を回収する。メインフィルタの配置位置を変更可能にすることで、温度一定区間内の滞留時間を変更可能にした。メインフィルタを通過した物質はガス吸収液および BU フィルタで捕集する構成としている。

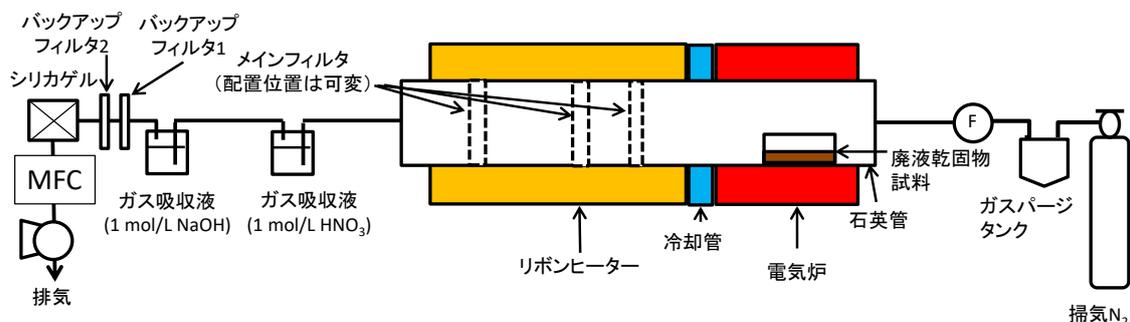


図 5.1 Cs 化合物等移行挙動試験装置の概要図

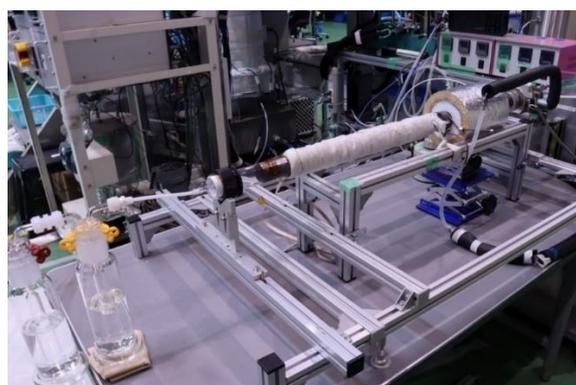


図 5.2 Cs 化合物等移行挙動試験装置の写真

図 5.3 に石英管内の配置図を示す。試料を加熱して発生させた Cs 化合物等のガスの移行挙動を調べるため、温度一定区間の温度は試料温度よりも低下させた。このため、温度勾配がある区間（以下、温度勾配区間という。）および温度一定区間ができ、温度一定区間を通過する際の Cs 化合物等の挙動を主に調査した。Cs 化合物等は石英管内壁に付着するため、石英管内壁の洗浄の際には、石英管内を試料上流、温度勾配区間、温度一定区間およびフィルタ下流の 4 区間とした。

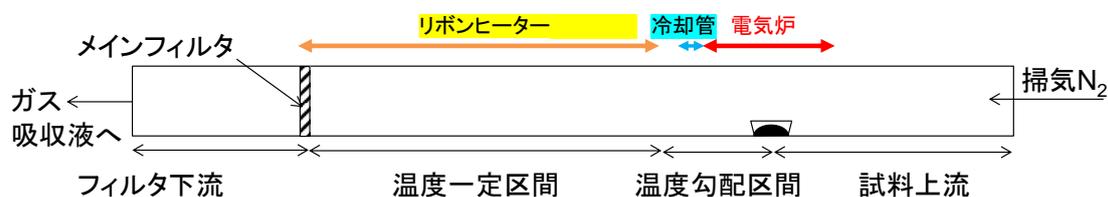


図 5.3 石英管内の配置図

#### 5.2.4 試験方法

Re 添加模擬乾固物約 0.1 g を入れた石英試料容器を石英管内に配置した。掃気ガスとして N<sub>2</sub> を使用した。掃気流量は温度一定区間での掃気ガス流速が 1 cm/s となるように設定した。リボンヒーターの温度が所定の温度に到達した後、電気炉の加熱を開始した。電気炉の温度が 800°C に到達してから 1 h その温度を保持し、ガス状の Cs 化合物等の発生および移行をさせた。その後、加熱を終了し常温まで装置を冷却した。装置の冷却後、石英管、配管、メインフィルタおよび BU フィルタは 1 mol/L 硝酸で洗浄した。5.2.3 に述べたように、石英管はメインフィルタ下流、温度一定区間、温度勾配区間および試料上流の各区間に分けて洗浄を行った。ガス吸収液および硝酸洗浄液を ICP-MS で分析した。

分析結果を基に元素ごとに LPF として評価した。LPF は式(5-1)で算出した。本試験では、ガス状で発生した各化合物のうち、温度勾配区間および温度一定区間内を移行する過程でエアロゾル化したものはメインフィルタで捕集され、ガス状のまま存在したものは同

フィルタを通過するものと仮定した。したがって、式(5-1)で求めた LPF は、それぞれの滞留時間条件において Re 添加模擬乾固物から放出されたガス状の Cs 化合物等のうち、メインフィルタ到達時にガス状として残存する割合を意味する。

$$(LPF) = \frac{\text{(石英フィルタ下流、ガス吸収液および BU フィルタでの回収量)}}{\text{(温度勾配区間、温度一定区間、メインフィルタ、メインフィルタ下流、ガス吸収液および BU フィルタでの回収量)}} \quad (5-1)$$

### 5.2.5 試験条件

表 5.2 に Cs 化合物等移行挙動試験の試験条件を示す。試料温度は、Cs 化合物等のガス発生源である Re 添加模擬乾固物の温度であり、Cs 化合物等のガスを発生させるために 800°C に設定した。温度一定区間の壁面温度、温度一定区間長さをパラメータとして試験を行った。温度一定区間の壁面温度は 400°C 以下に設定し、移行挙動に対する滞留時間の影響を把握することにした。また、温度一定区間 350°C の試験も行った。

表 5.2 Cs 化合物等移行挙動試験の試験条件

試験 No.	試料	試料温度 (°C)	温度一定区間の壁面温度 (°C)	温度一定区間の長さ (cm)	温度一定区間のガス流速 (cm/s)	滞留時間 (s)	試験時間 (h)
Cs-1			400				
Cs-2			300				
Cs-3			200	60		60	
Cs-4	Re 添加	800	100		1		1
Cs-5	模擬乾固物			10		10	
Cs-6				20		20	
Cs-7			350	40		40	
Cs-8				60		60	

### 5.2.6 試験結果および考察

#### (1) Cs 化合物等移行挙動試験

各試験の N 数は N=1 であった。各試験の Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Airborne Release Fraction) を表 5.3～表 5.10 に示す。BU フィルタ 2 については、全試験において検出されなかったことから、—と表記した。なお、ARF は式(5-2)で算出した。

$$(\text{ARF}) = \frac{(\text{試料上流からガス吸収液までの回収量})}{(\text{乾固物試料中の量})} \quad (5-2)$$

表 5.3 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-1、温度一定区間 400℃、滞留時間 60 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.2 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$7.8 \times 10^{-7}$	$9.2 \times 10^{-8}$	$6.3 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$6.5 \times 10^{-7}$	$6.7 \times 10^{-8}$	$4.3 \times 10^{-7}$
メインフィルタ [mol]	$4.1 \times 10^{-6}$	$3.9 \times 10^{-7}$	$3.7 \times 10^{-6}$
フィルタ下流 [mol]	$1.2 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-9}$	$1.7 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$5.1 \times 10^{-10}$	$1.8 \times 10^{-10}$	$7.1 \times 10^{-10}$
BU フィルタ 1 [mol]	$2.4 \times 10^{-9}$	$2.6 \times 10^{-10}$	$2.5 \times 10^{-9}$
BU フィルタ 2 [mol]	—	—	—
全放出量 [mol]	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.50	0.24	0.91
LPF [-]	$7.5 \times 10^{-4}$	$9.2 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-3}$

表 5.4 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-2、温度一定区間 300℃、滞留時間 60 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.2 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$8.2 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$5.8 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.2 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$1.7 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-6}$
メインフィルタ [mol]	$4.7 \times 10^{-6}$	$5.4 \times 10^{-7}$	$4.1 \times 10^{-6}$
フィルタ下流 [mol]	$3.6 \times 10^{-8}$	$4.0 \times 10^{-9}$	$3.0 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$8.3 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-9}$	$7.9 \times 10^{-9}$
BU フィルタ 1 [mol]	$3.3 \times 10^{-8}$	$3.4 \times 10^{-9}$	$2.8 \times 10^{-8}$
BU フィルタ 2 [mol]	—	—	—
全放出量 [mol]	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.48	0.24	0.88
LPF [-]	$4.0 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-3}$

表 5.5 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-3、温度一定区間 200℃、滞留時間 60 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.2 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$5.5 \times 10^{-7}$	$6.2 \times 10^{-8}$	$3.8 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$5.2 \times 10^{-7}$	$5.7 \times 10^{-8}$	$4.3 \times 10^{-7}$
メインフィルタ [mol]	$4.1 \times 10^{-6}$	$4.6 \times 10^{-7}$	$3.4 \times 10^{-6}$
フィルタ下流 [mol]	$3.2 \times 10^{-9}$	$5.9 \times 10^{-10}$	$2.8 \times 10^{-9}$
ガス吸収液 [mol]	$1.7 \times 10^{-10}$	$3.8 \times 10^{-10}$	$2.5 \times 10^{-10}$
BU フィルタ 1 [mol]	$9.9 \times 10^{-10}$	$1.0 \times 10^{-10}$	$8.7 \times 10^{-10}$
BU フィルタ 2 [mol]	—	—	—
全放出量 [mol]	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.50	0.24	0.92
LPF [-]	$2.2 \times 10^{-4}$	$4.8 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-4}$

表 5.6 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-4、温度一定区間 100℃、滞留時間 60 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.2 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$1.9 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$2.5 \times 10^{-7}$	$3.1 \times 10^{-8}$	$2.1 \times 10^{-7}$
メインフィルタ [mol]	$5.0 \times 10^{-6}$	$5.4 \times 10^{-7}$	$4.1 \times 10^{-6}$
フィルタ下流 [mol]	$8.1 \times 10^{-10}$	$3.7 \times 10^{-10}$	$5.2 \times 10^{-10}$
ガス吸収液 [mol]	$5.1 \times 10^{-10}$	$1.9 \times 10^{-10}$	$5.8 \times 10^{-10}$
BU フィルタ 1 [mol]	$2.4 \times 10^{-9}$	$2.1 \times 10^{-10}$	$2.1 \times 10^{-9}$
BU フィルタ 2 [mol]	—	—	—
全放出量 [mol]	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.50	0.25	0.91
LPF [-]	$1.8 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-4}$

表 5.7 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-5、温度一定区間 350℃、滞留時間 10 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$3.5 \times 10^{-5}$	$7.6 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$7.7 \times 10^{-7}$	$9.2 \times 10^{-8}$	$5.6 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.2 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-6}$	$9.5 \times 10^{-6}$
温度一定区間 [mol]	$8.7 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-7}$	$6.6 \times 10^{-7}$
メインフィルタ [mol]	$3.2 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-7}$	$2.9 \times 10^{-6}$
フィルタ下流 [mol]	$6.4 \times 10^{-7}$	$7.4 \times 10^{-8}$	$5.5 \times 10^{-7}$
ガス吸収液 [mol]	$5.4 \times 10^{-8}$	$6.1 \times 10^{-9}$	$5.5 \times 10^{-8}$
BU フィルタ 1 [mol]	$1.7 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-7}$
BU フィルタ 2 [mol]	—	—	—
全放出量 [mol]	$1.7 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.50	0.25	0.92
LPF [-]	0.053	0.056	0.055

表 5.8 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-6、温度一定区間 350℃、滞留時間 20 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.2 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$1.1 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-7}$	$8.6 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.2 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$5.1 \times 10^{-7}$	$6.4 \times 10^{-8}$	$4.1 \times 10^{-7}$
メインフィルタ [mol]	$5.4 \times 10^{-6}$	$6.1 \times 10^{-7}$	$4.9 \times 10^{-6}$
フィルタ下流 [mol]	$6.3 \times 10^{-8}$	$6.9 \times 10^{-9}$	$5.9 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$4.2 \times 10^{-9}$	$5.6 \times 10^{-10}$	$4.2 \times 10^{-9}$
BU フィルタ 1 [mol]	$1.7 \times 10^{-8}$	$1.9 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-8}$
BU フィルタ 2 [mol]	—	—	—
全放出量 [mol]	$1.9 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.46	0.23	0.87
LPF [-]	$4.7 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-3}$	$5.1 \times 10^{-3}$

表 5.9 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-7、温度一定区間 350℃、滞留時間 40 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.2 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$1.3 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-7}$	$9.5 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$4.8 \times 10^{-7}$	$7.7 \times 10^{-8}$	$2.7 \times 10^{-7}$
メインフィルタ [mol]	$4.7 \times 10^{-6}$	$4.9 \times 10^{-7}$	$4.0 \times 10^{-6}$
フィルタ下流 [mol]	$7.8 \times 10^{-8}$	$8.0 \times 10^{-9}$	$6.9 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$1.2 \times 10^{-8}$	$8.1 \times 10^{-10}$	$1.2 \times 10^{-8}$
BU フィルタ 1 [mol]	$2.6 \times 10^{-8}$	$2.5 \times 10^{-9}$	$2.3 \times 10^{-8}$
BU フィルタ 2 [mol]	—	—	—
全放出量 [mol]	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.51	0.24	0.93
LPF [-]	$4.5 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-3}$	$4.9 \times 10^{-3}$

表 5.10 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-8、温度一定区間 350℃、滞留時間 60 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.2 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$7.4 \times 10^{-7}$	$8.8 \times 10^{-8}$	$5.4 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.2 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$1.2 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-7}$	$8.8 \times 10^{-7}$
メインフィルタ [mol]	$5.4 \times 10^{-6}$	$6.1 \times 10^{-7}$	$4.8 \times 10^{-6}$
フィルタ下流 [mol]	$2.9 \times 10^{-8}$	$3.6 \times 10^{-9}$	$2.7 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$3.6 \times 10^{-9}$	$3.7 \times 10^{-10}$	$3.6 \times 10^{-9}$
BU フィルタ 1 [mol]	$1.0 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-9}$	$9.5 \times 10^{-9}$
BU フィルタ 2 [mol]	—	—	—
全放出量 [mol]	$2.0 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.47	0.24	0.89
LPF [-]	$2.3 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$

Cs、Rb、Re の ARF を 8 試験の平均値として算出すると、それぞれ 0.49、0.24、0.90 であった。800℃で Re の全量近くが放出され、同時に Re とほぼ同量の Cs が放出された。加えて一部の Rb も放出され、放出された Cs と Rb のモル比 Cs/Rb は約 10 であった。これらの放出の挙動は令和 4 年度<sup>5-9)</sup>と同様であり、800℃で大半の Re が放出されたことおよび放出された物質の内訳から、放出物の大半が CsReO<sub>4</sub>、放出物の一部が RbReO<sub>4</sub> であって、これらの化合物が揮発して乾固物から放出されたと考えられる。

Cs 等元素の回収量のうち、温度勾配区間から BU フィルタ 1 までの分布を図 5.4～図 5.11 に示す。全試験で放出された物質の大半は温度勾配区間の内壁、メインフィルタおよび温度一定区間の内壁から回収される結果となり、メインフィルタまでの回収量が多い順にこの順であった。温度勾配区間においては、高温の気体（ガス状の CsReO<sub>4</sub> および RbReO<sub>4</sub> を含む掃気 N<sub>2</sub> ガス）が冷却表面（温度勾配区間の内壁）を通過する。したがって、ガス状の CsReO<sub>4</sub> および RbReO<sub>4</sub> が冷却されエアロゾルの生成が進むとともに、生成したエアロゾルが熱泳動により内壁へ沈着すると考えられる。<sup>5-12)</sup>このため、回収量が大きくなったと考えられる。温度一定区間においてもエアロゾル生成は進むと考えられるが、石英管内壁温度と管内ガス温度が同じ温度で一定であるため熱泳動は起きず、重力沈降により内壁に沈着したと考えられる。温度一定区間での回収量よりメインフィルタでの回収量が多いことから、エアロゾルの多くは温度一定区間で沈着せずに掃気ガスとともに移動しメインフィルタで回収されたと考えられる。

メインフィルタを通過した後の内訳については、Cs-4（温度一定区間 100℃、滞留時間 60 s）を除き、フィルタ下流内壁での回収量が最も多く、BU フィルタ 1 がそれに続き、ガス吸収液による回収量は最も少ない結果となった。フィルタ下流は常温まで冷却されるため、熱泳動により石英管内壁に付着したものと考えられる。ガス吸収液では、残存したガス状物質が回収される一方、エアロゾル状物質はあまり回収されなかったと考えられる。最後にガス吸収液を通過したエアロゾル状物質は BU フィルタ 1 で回収された。BU フィルタ 2 で各元素が検出されなかったことから、BU フィルタ 1 で回収できなかったエアロゾル状物質の量は無視しうると考えられる。なお、Cs-4 については、温度一定区間が 100℃と、他の試験に比べて常温との温度差が小さくフィルタ下流での冷却の効果が小さかったために、フィルタ下流での回収量が相対的に少なくなり、BU フィルタによる回収量が大きくなったものと考えられる。

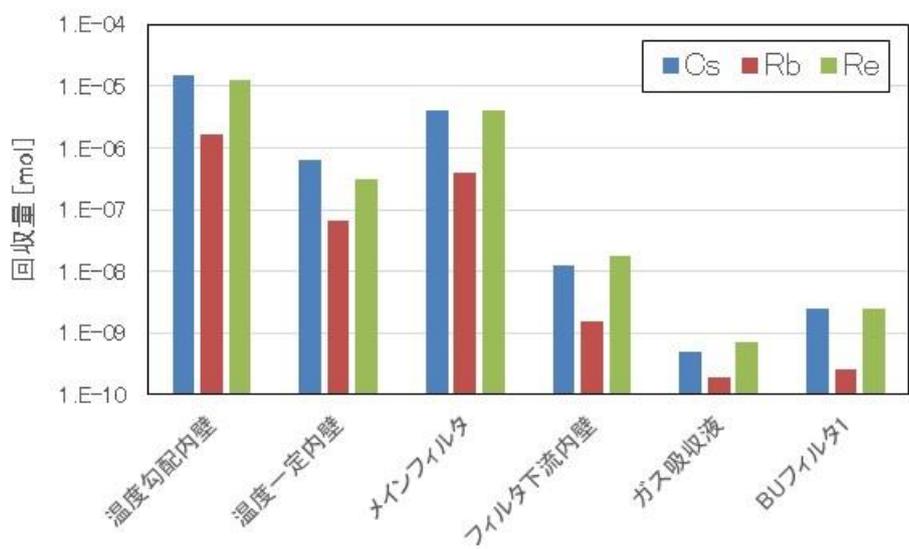


図 5.4 各元素の分布 (Cs-1、温度一定区間 400°C、滞留時間 60 s)

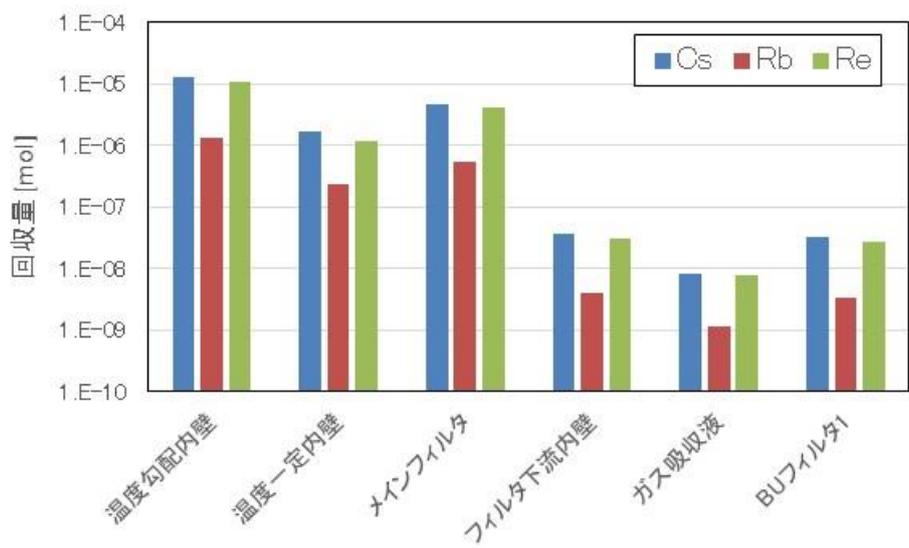


図 5.5 各元素の分布 (Cs-2、温度一定区間 300°C、滞留時間 60 s)

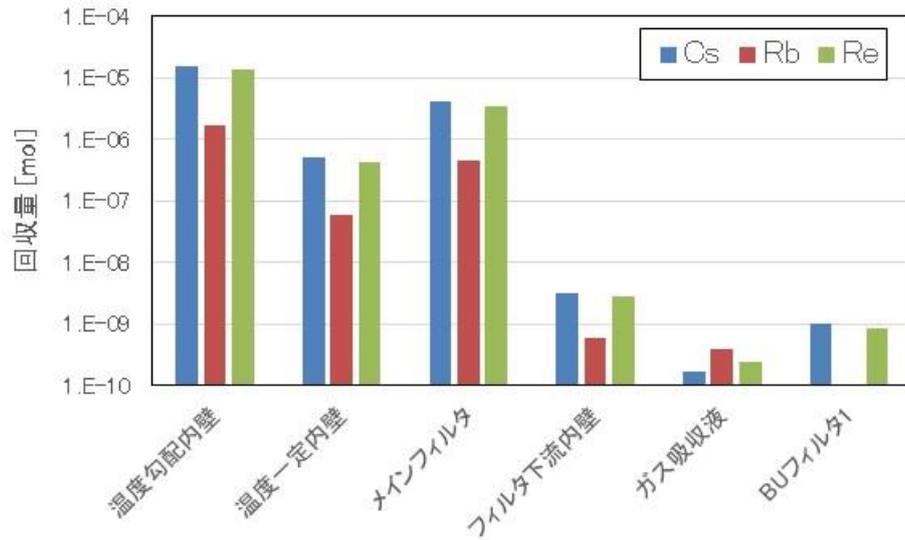


図 5.6 各元素の分布 (Cs-3、温度一定区間 200°C、滞留時間 60 s)

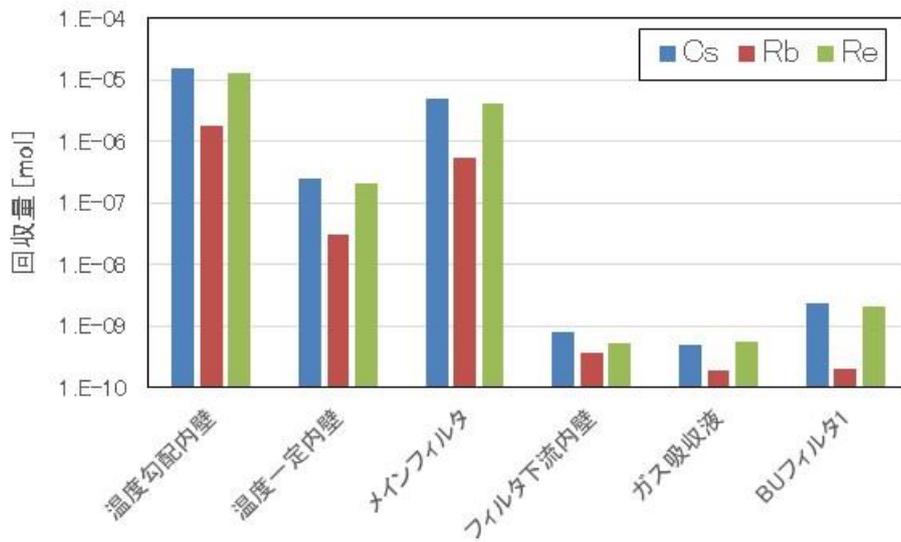


図 5.7 各元素の分布 (Cs-4、温度一定区間 100°C、滞留時間 60 s)

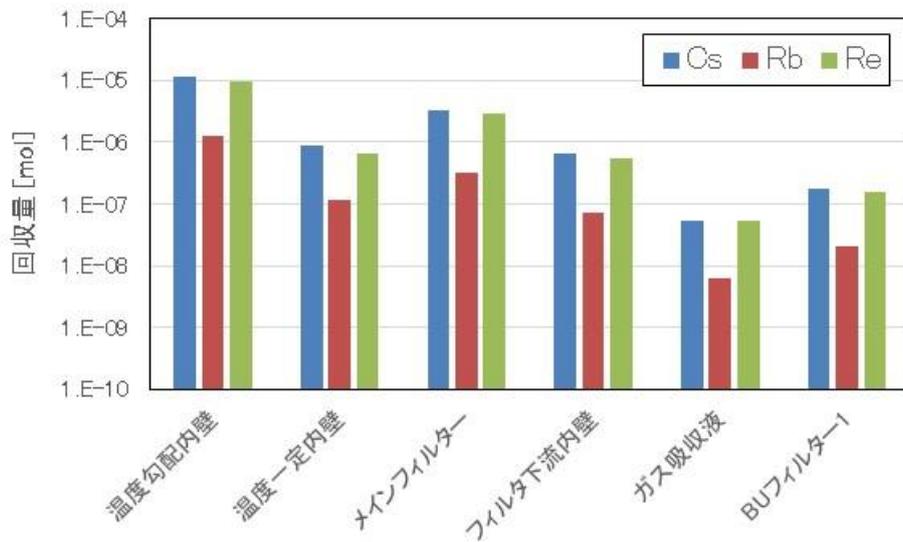


図 5.8 各元素の分布 (Cs-5、温度一定区間 350°C、滞留時間 10 s)

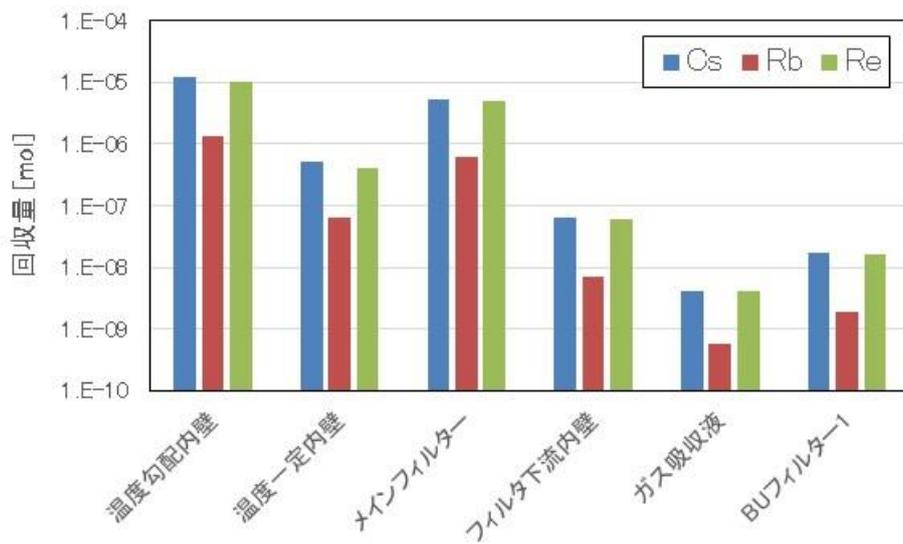


図 5.9 各元素の分布 (Cs-6、温度一定区間 350°C、滞留時間 20 s)

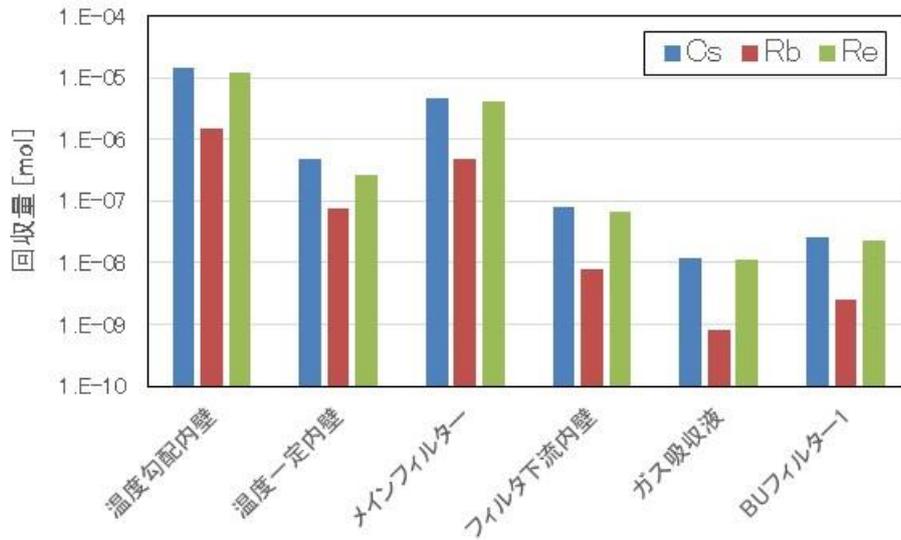


図 5.10 各元素の分布 (Cs-7、温度一定区間 350°C、滞留時間 40 s)

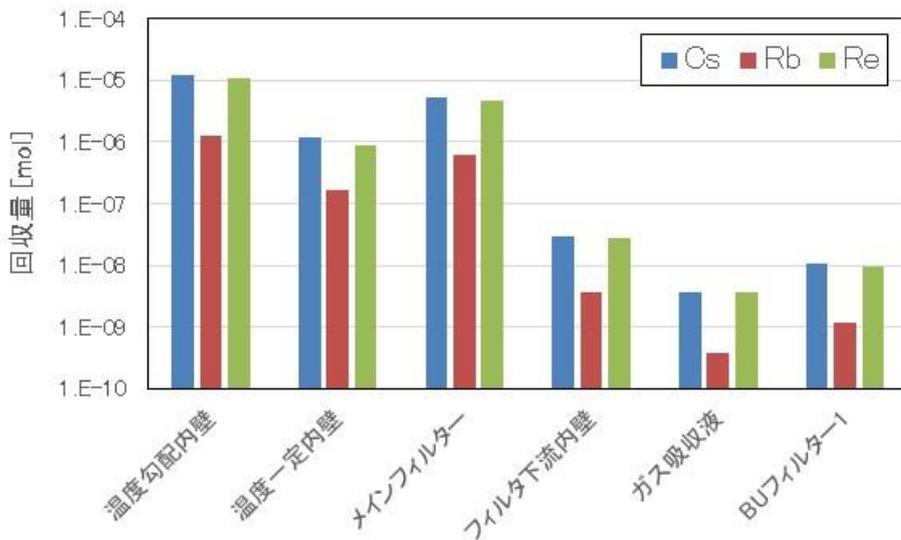


図 5.11 各元素の分布 (Cs-8、温度一定区間 350°C、滞留時間 60 s)

各元素の LPF を LPF に対する滞留時間の影響として整理し図 5.12～図 5.16 に示す。図のうち今年度の試験結果について試験 No.を記載した。なお、過年度試験結果は BU フィルタのない試験であったことから、BU フィルタ回収分だけ LPF が増加するものと予想される。Cs、Rb、Re すべての LPF が同様の傾向を示したことから、CsReO<sub>4</sub> および RbReO<sub>4</sub> がほぼ同様の挙動を示したと考えられる。温度一定区間 400°C～300°C の場合、滞留時間を 60 s まで延長させると LPF が約 10<sup>-3</sup> まで低下する傾向が見られた。200°C～100°C の場合、LPF が約 10<sup>-4</sup> まで減少する傾向であった。

滞留時間が長くなるほど LPF は小さくなると考えられるが、図 5.12 の滞留時間 10 s の点、図 5.15 の滞留時間 40 s の点といった逆転している箇所がある。また、温度一定区間の温度が低いほど LPF は小さくなると考えられるが、滞留時間 60 s で温度一定区間 400℃～300℃では逆転している。これらの原因として試験のばらつきが大きいことが考えられる。今後は、試験装置および方法を見直すとともに、再現性を確認することが課題と考えられる。また、滞留時間をさらに延長した場合の LPF を確認することも課題と考えられる。

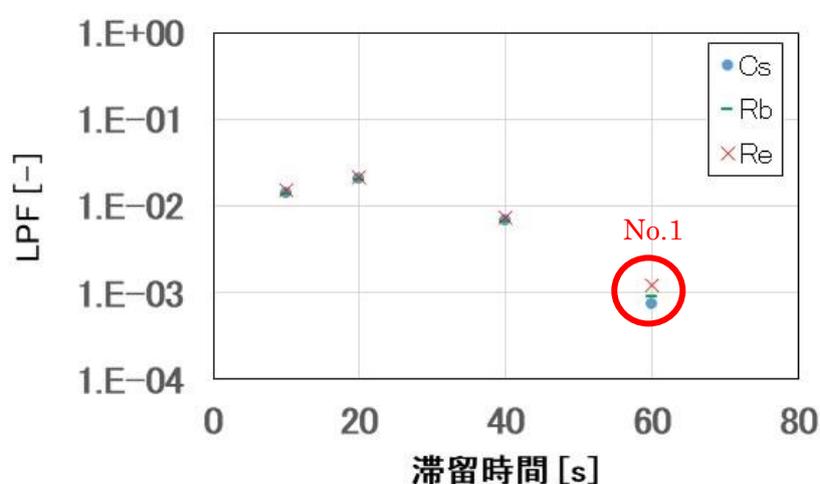


図 5.12 LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 400℃)

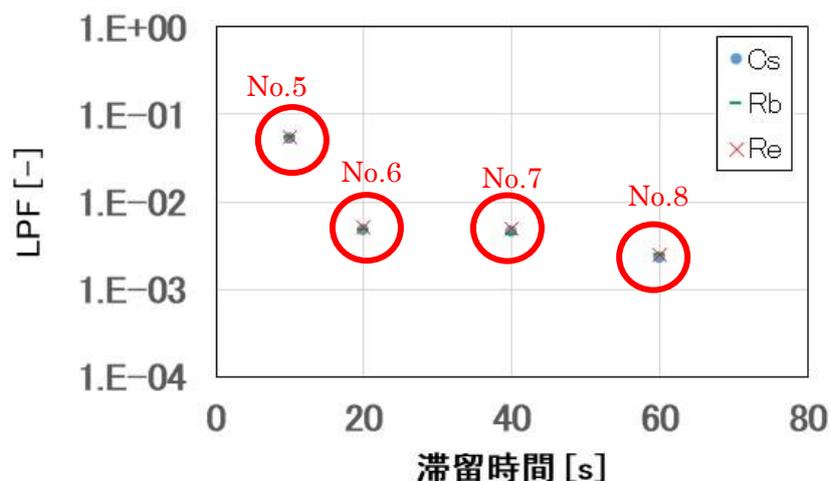


図 5.13 LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 350℃)

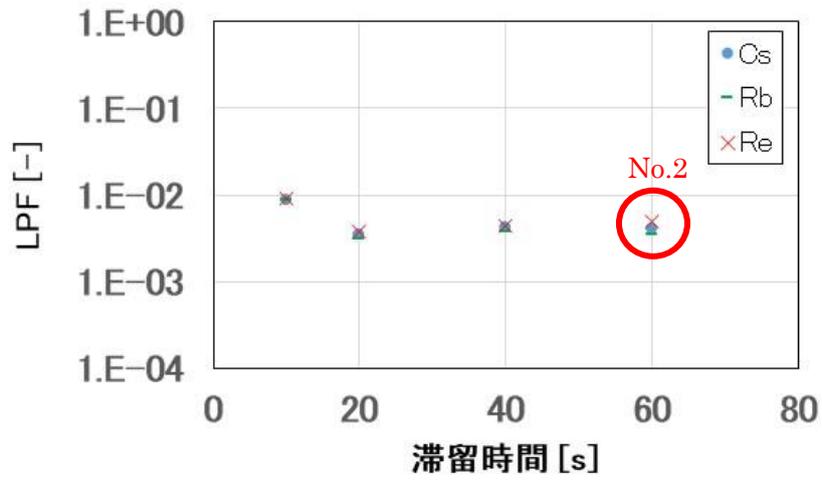


図 5.14 LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 300°C)

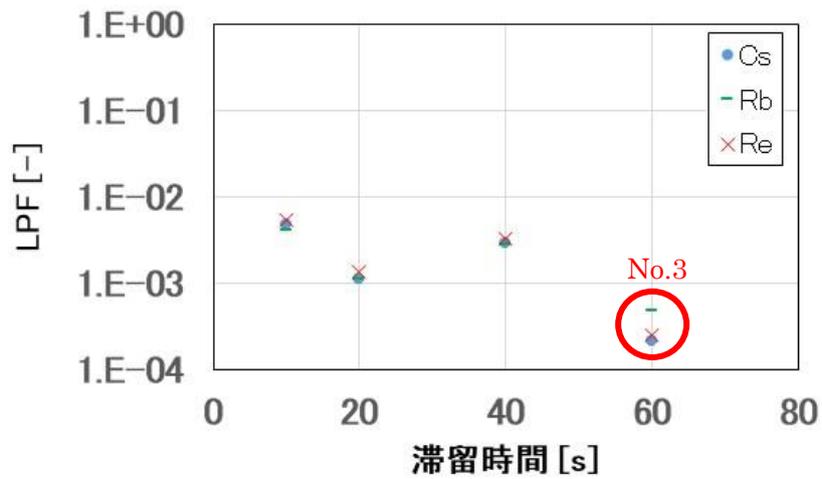


図 5.15 LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 200°C)

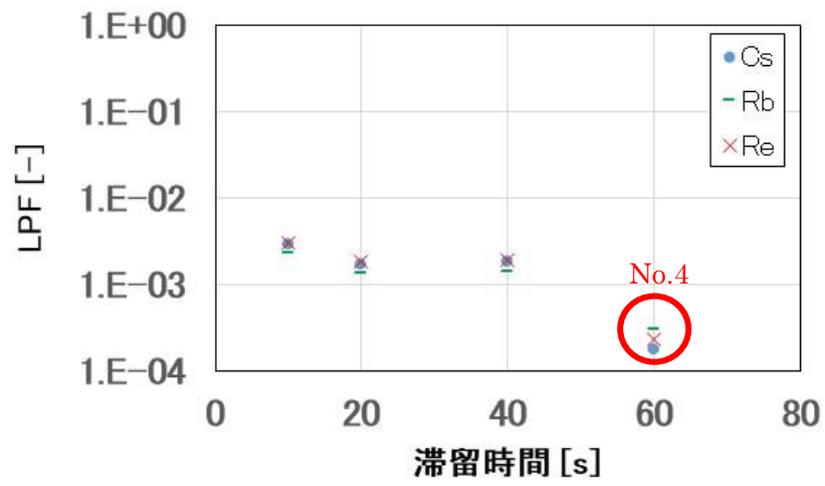


図 5.16 LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 100°C)

### 5.3. 乾固物温度解析モデルの整備

#### 5.3.1 概要

既往の研究で整備した乾固物温度挙動解析モデルの精度向上に加え、乾固物の温度変化挙動をより定量的に評価するために必要な事項を整理するとともに、適用可能な解析モデルの調査・検討を行うことが重要となる。令和3年度に乾固物の温度変化挙動をより定量的に評価するために必要な事項の整理と適用可能な解析モデルの調査・検討を実施した。<sup>5-4)</sup>令和4年度には乾固物の物性値を550℃までのものに更新するとともに、解析モデル体系を乾固物、貯槽および貯槽セル壁まで考慮するモデルに改良した。今年度は以下の項目について整備を進めた。

- ・ NO<sub>2</sub>発生モデルの導入
- ・ Cs等発生速度モデルの導入

#### 5.3.2 既往の解析モデル

##### (1) 解析モデル体系

図5.17に既往の解析モデルの体系を示す。<sup>5-9)</sup>高レベル濃縮廃液乾固物、貯槽（SUS製）および貯槽セル（コンクリート製）を模した体系である。実貯槽材料はR-SUS316ULC<sup>5-13)</sup>であるが、この解析モデルでは代替としてSUS304を仮定している。貯槽高さは4m、貯槽セル内部の空間は9.0m×9.0m×7.5m、貯槽セル壁は上面、側面および底面ともに厚み2mとした。

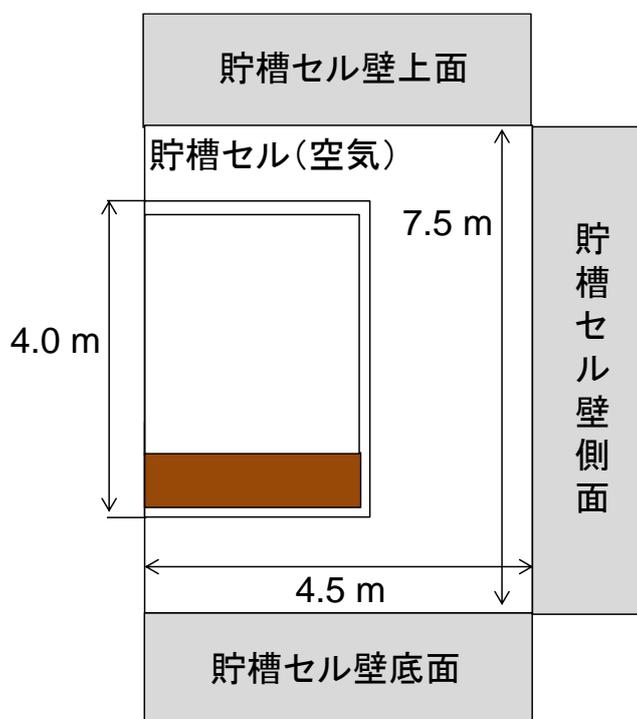


図 5.17 解析モデル体系の概要図 <sup>5-9)</sup>

## (2) 乾固物および乾固物近傍の貯槽壁の設定

乾固物および乾固物近傍の貯槽壁では、鉛直方向 2 次元円筒座標系のモデルとして温度分布を計算している。<sup>5-9)</sup>このモデルの概要を図 5.18 に示す。乾固物および SUS 製貯槽から構成されており、水平円板形状である乾固物の側面および底面に貯槽が配置されていると仮定した。z 軸は乾固物および貯槽の中心、r 軸は貯槽底面に設定した。

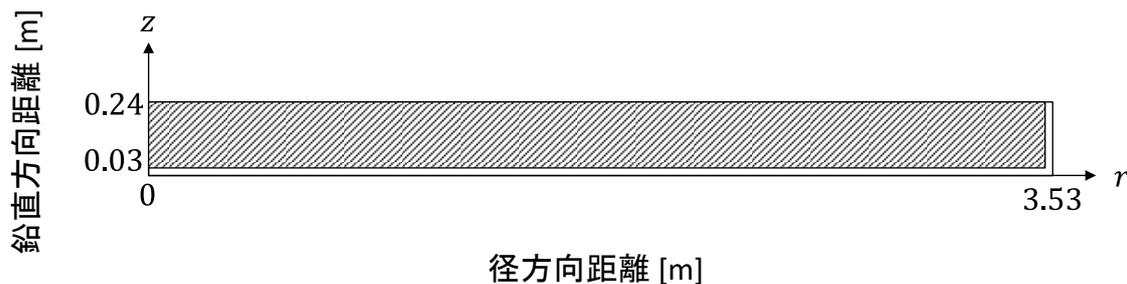


図 5.18 乾固物および乾固物近傍の貯槽の概要  
(斜線部は乾固物、白色部は SUS 製貯槽を示す)

乾固物部分の形状は以下の考え方から決定した。廃液 120 m<sup>3</sup> が内径 7.0 m の貯槽に保管されているものと仮定した。体積 120 m<sup>3</sup> の模擬廃液が 150°C で乾固した場合には、乾固物体積は 8.2 m<sup>3</sup> となり、<sup>5-9)</sup>乾固物高さは 0.21 m となった。この乾固物の側面および底面に実貯槽と同程度の厚み(0.03 m)である SUS 製貯槽壁を想定した。廃液の発熱密度 5.0 W/L とした場合、廃液の発熱量が 6.0×10<sup>5</sup> W であるから、上記の乾固物体積で除し、乾固物の発熱密度  $Q_{decay}$  は 7.3×10<sup>4</sup> W/m<sup>3</sup> となる。なお、硝酸塩の熱分解反応による吸熱量  $Q_{react}$  の計算は平成 30 年度事業<sup>5-6)</sup>で使用した方法と同様とした。

乾固物の物性値である密度  $\rho$ 、比熱容量  $C_p$ 、熱伝導率  $\lambda$  の計算は令和 4 年度事業<sup>5-9)</sup>で使用した方法と同様とした。ただし、乾固物温度が 550°C を超える場合は、550°C を超える温度における乾固物の物性値がないため、550°C での値で一定と仮定した。SUS304 の物性値は平成 31 年度事業<sup>5-7)</sup>で使用した値を使用した。

$\Delta z = \Delta r = 0.01$  m とし、鉛直方向を 24 分割、径方向を 353 分割した。以下の円柱座標熱拡散方程式を使用し、陽解法により計算を行った。

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q_{decay} + Q_{react} \quad (5-3)$$

$C_p$  [J/(kg·K)] : 比熱容量

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

$Q_{react}$  [W/m<sup>3</sup>] : 乾固物に含まれる硝酸塩の熱分解反応に伴う吸熱

$T$  [K]：温度

$t$  [s]：時間

$\lambda$  [W/(m·K)]：熱伝導率

$\rho$  [kg/m<sup>3</sup>]：密度

(3) 貯槽セル壁、貯槽上面、乾固物に接していない貯槽側面、貯槽内ガスおよび貯槽セル内ガスの設定

貯槽セル壁、貯槽上面、乾固物に接していない貯槽側面、貯槽内ガスおよび貯槽セル内ガスの計算は令和4年度事業<sup>5-9)</sup>で使用した方法と同様とした。

貯槽セル壁は式(5-4)に示すように、上面、側面、底面すべて1次元の熱伝導とし、計算を行った。貯槽セル壁においては、 $\Delta x = 0.1$  m とし、20分割した。コンクリートの物性値は温度依存性がないものと仮定し、令和4年度事業で使用した値、密度 2300 kg/m<sup>3</sup>、比熱容量  $8.8 \times 10^2$  J/(kg·K)、熱伝導率 1.6 W/(m·K)を使用した。<sup>5-9)</sup>

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (5-4)$$

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

$$C_p \rho V \Delta T = (Q_{conv} + Q_{rad}) \Delta t \quad (5-5)$$

$V$  [m<sup>3</sup>]：体積

$Q_{conv}$  [W]：自然対流熱伝達により受け取った熱量

$Q_{rad}$  [W]：輻射により受け取った熱量

貯槽内ガス、貯槽セル内ガスは式(5-5)のうち、自然対流熱伝達の熱収支のみとなる。温度上昇に伴いガス体積は増加すると予想されるが、それぞれ排気系と接続していることから、体積増加分は排気系に向かうと仮定した。言い換えると、貯槽内ガスおよび貯槽セル内ガスの体積は一定、圧力は 1 atm 一定と仮定した。

空気の物性値は常圧における空気の物性値を使用した<sup>5-14)</sup>。

### 5.3.3 NO<sub>x</sub> 発生モデルの導入

#### (1) NO<sub>2</sub> 発生モデルの概要

文献では、模擬廃液試料から発生した NO<sub>x</sub> (NO および NO<sub>2</sub>) の実測値を基に、NO<sub>2</sub> 発生モデルを作成している<sup>5-15)</sup>。下記の式(5-6)および(5-7)に示すように、模擬廃液単位体積当りの NO<sub>2</sub> 発生速度  $R(T)$  [mol/(s・L)] を模擬廃液 (乾固物) 温度  $T$  [°C] および昇温速度  $V_t$  [K/s] から計算するモデルである。

$$R(T) = 10.06 \times (V_t)^{0.8946} R_{5^\circ\text{C}}(T_c) \quad (5-6)$$

$$T_c = (T - 150) / (0.09079 \times \ln(V_t) + 1.216) + 150 \quad T \geq 150 \quad (5-7)$$

$$T_c = T \quad T \leq 150$$

乾固物温度解析モデルに導入するにあたっては、昇温速度  $V_t$  が必要である。そこで、乾固物の温度変化  $\Delta T$  を計算した後、その温度変化を時間差分  $\Delta t$  で割ることでその時間における昇温速度  $V_t$  を得ることとした。また、模擬廃液単位体積当りの式であるから、5.3.2(2)で述べたように、体積 120 m<sup>3</sup> の模擬廃液が 8.2 m<sup>3</sup> の乾固物になったものとして換算して使用した。

#### 5.3.4 Cs 等発生速度モデルの導入

5.2 で述べているように、温度の上昇した Re 添加模擬乾固物から CsReO<sub>4</sub> および RbReO<sub>4</sub> が放出されていると考えられる。そこで、CsReO<sub>4</sub> および RbReO<sub>4</sub> の放出速度モデルを導出し、そのモデルを乾固物温度解析モデルに組み込むこととした。

CsReO<sub>4</sub> および RbReO<sub>4</sub> の放出速度モデルは、令和 4 年度に等温条件での重量減少速度のデータ<sup>5-9)</sup>から導出した。まず、これらの重量減少速度のデータをアレニウス型の式で整理し、式(5-8)に示す Re 添加模擬乾固物の重量減少速度  $\text{Rate}_{\text{SHLLW}}$  の式を得た。図 5.19 に重量減少速度のデータおよび式(5-8)を示す。

$$\text{Rate}_{\text{SHLLW}} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5-8)$$

$\text{Rate}_{\text{SHLLW}}$  : Re 添加模擬乾固物の重量減少速度 [kg/(m<sup>2</sup>・s)]

A : 係数 [kg/(m<sup>2</sup>・s)]

Q : 活性化エネルギー [J/mol]

R : 気体定数 [J/(mol・K)]

T : 絶対温度 [K]

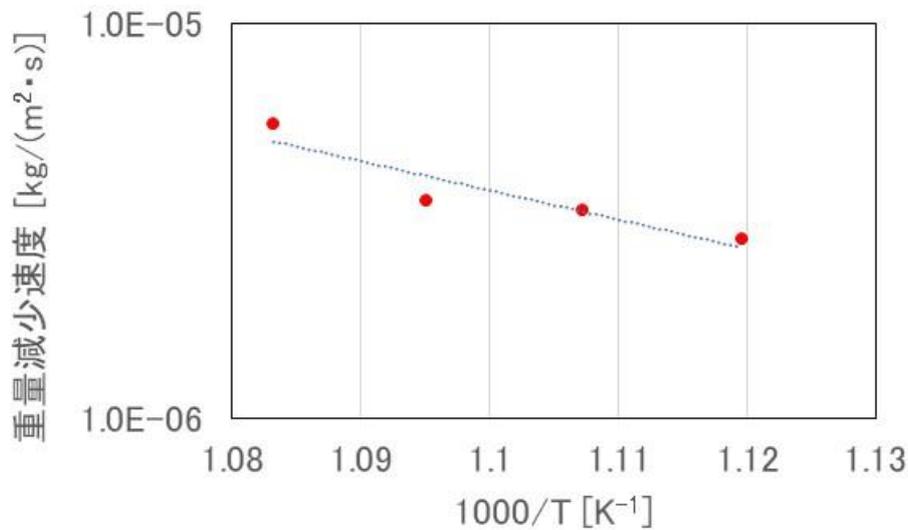


図 5.19 Re 添加模擬乾固物の重量減少速度

この式(5-8)が示す重量減少は  $\text{CsReO}_4$  および  $\text{RbReO}_4$  の揮発によるものと仮定した。次に、内訳を計算し、それぞれの寄与を決定した。5.2 の各元素の放出量から、放出された Cs と Rb のモル比は約 10 となる。このモル比から重量に換算すると、重量減少の約 92%が  $\text{CsReO}_4$ 、約 8%が  $\text{RbReO}_4$  となる。この割合で重量減少に寄与したと仮定して各放出速度  $[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$  を計算し、放出速度  $\text{Rate}_{\text{CsReO}_4} [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$  および  $\text{Rate}_{\text{RbReO}_4} [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$  に換算した。

$$\text{Rate}_{\text{CsReO}_4} = 1.26 \times 10^3 \exp\left(-\frac{1.41 \times 10^5}{RT}\right) \quad (5-9)$$

$$\text{Rate}_{\text{RbReO}_4} = 1.25 \times 10^2 \exp\left(-\frac{1.41 \times 10^5}{RT}\right) \quad (5-10)$$

上記の式による  $\text{CsReO}_4$  および  $\text{RbReO}_4$  の放出は、 $\text{CsReO}_4$  の融点  $620^\circ\text{C}$ <sup>5-16)</sup> を基に、 $620^\circ\text{C}$  以上で起きると仮定し、温度分布解析モデルに導入した。

### 5.3.5 試解析

#### (1) 初期条件

初期条件は令和 4 年度事業<sup>5-9)</sup>において設定したものと同様であり、以下に示す。

乾固物温度および乾固物近傍の貯槽の温度を  $150^\circ\text{C}$  に設定した。既往の研究<sup>5-17)</sup>において乾固前後での廃液貯槽セル気相部温度が約  $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$  と計算されており、この温度を参考にして、最外部を除く貯槽セル壁、貯槽上面、貯槽側面、貯槽内部ガスおよび貯槽セル内

部ガスの温度を 100℃に設定した。なお、貯槽セル壁最外部は 30℃一定とした。

## (2) 境界条件

境界条件も令和 4 年度事業<sup>5-9)</sup>において設定したものと同様である。貯槽セル壁最外部を除き、物体表面では自然対流熱伝達および輻射を考慮した。図 5.20 に考慮する伝熱機構の概要を示す。

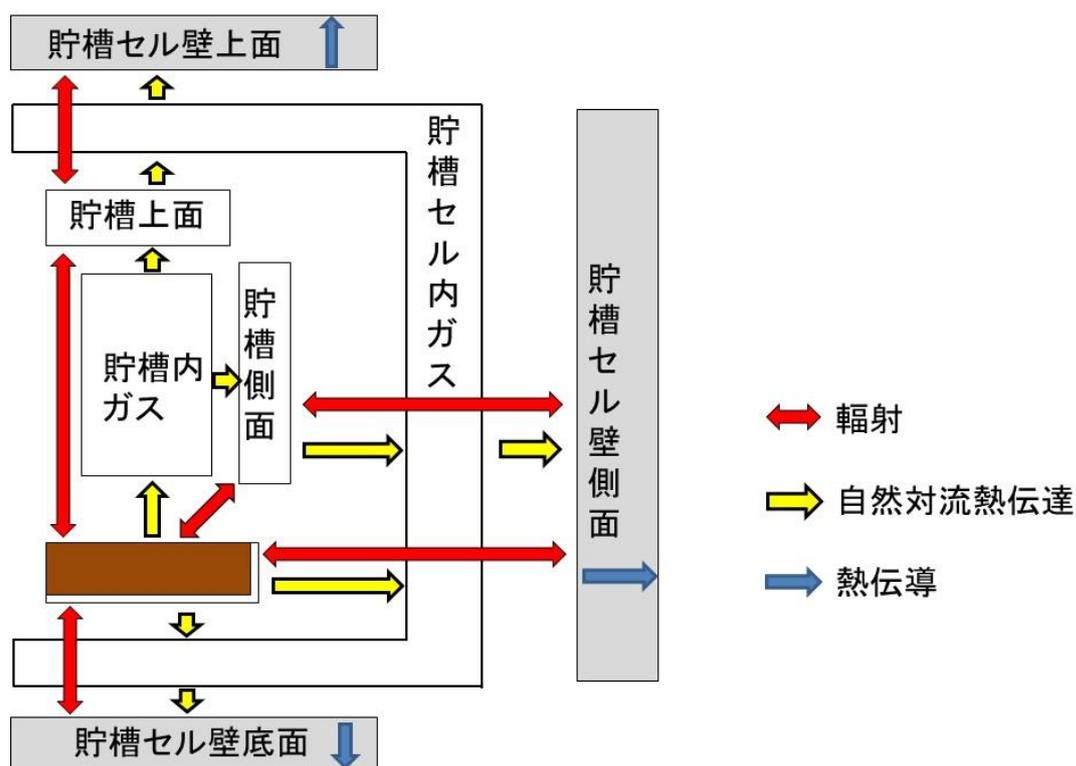


図 5.20 考慮する伝熱機構の概要

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

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

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

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

### (3) 解析結果

試解析は $\Delta t=1.0\text{ s}$ の時間間隔で乾固物の最高温度が $800^{\circ}\text{C}$ に到達するまで行った。図 5.21 に中心( $r=0$ )における温度の経時変化を示す。 $\text{CsReO}_4$  および  $\text{RbReO}_4$  の放出が開始する $620^{\circ}\text{C}$ には約 $15.8\text{ h}$ で到達した。 $800^{\circ}\text{C}$ には約 $18.0\text{ h}$ で到達した。乾固物の最高温度が $800^{\circ}\text{C}$ に到達した時点において、乾固物底面は約 $380^{\circ}\text{C}$ 、乾固物上面は約 $320^{\circ}\text{C}$ となった。

次に、図 5.22 に  $\text{NO}_2$  発生速度の経時変化を示す。 $\text{NO}_2$  発生速度の最大値は約 $7.5\text{ h}$ に見られた。約 $15.8\text{ h}$ 以降では $\text{NO}_2$ 発生速度は比較的小さいものの、 $\text{NO}_2$ の発生は継続している。この $\text{NO}_2$ に同伴して $\text{CsReO}_4$ および $\text{RbReO}_4$ が貯槽内を上昇し貯槽外へ移行する可能性がある。

図 5.23 に  $\text{CsReO}_4$  放出速度および  $\text{RbReO}_4$  放出速度の経時変化をそれぞれ示す。乾固物の最高温度が $620^{\circ}\text{C}$ 到達してから放出が開始している。 $\text{CsReO}_4$  放出開始から乾固物の最高温度 $800^{\circ}\text{C}$ 到達時までの $\text{CsReO}_4$ の積算放出割合は約 $4\%$ となった。

$\text{NO}_2$  発生速度を貯槽内ガス流速に換算し、 $\text{CsReO}_4$ 等が貯槽内を上昇し貯槽外へ移行する時間を計算した。換算にあたっては、保守的に評価するため、流速が大となる仮定をおいた。具体的には、 $\text{NO}_2$  全量がその時点における乾固物の最高温度で放出されたと仮定した。貯槽内ガス流速が最大となるのは $620^{\circ}\text{C}$ であり、約 $2.3\times 10^{-3}\text{ m/s}$ となった。貯槽の内高を $4\text{ m}$ として $\text{CsReO}_4$ 等が貯槽外へ放出されるまでの時間を計算すると約 $29\text{ min}$ となった。

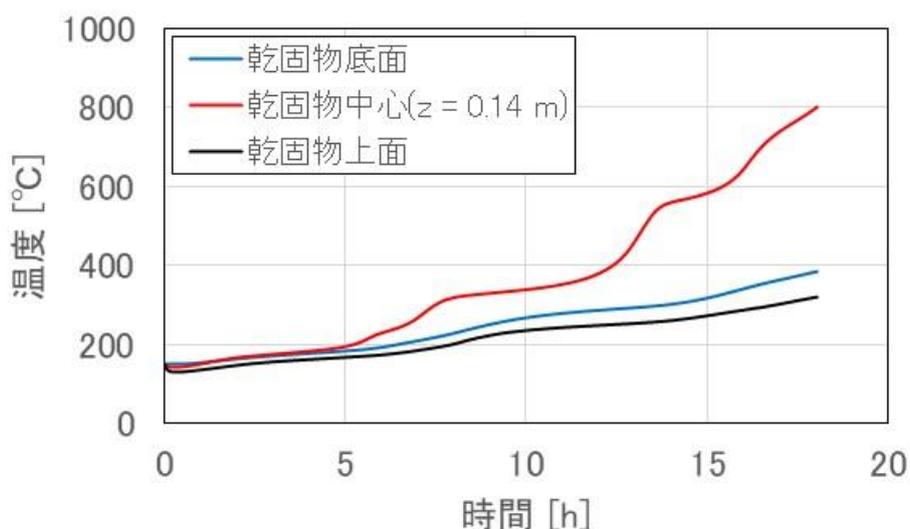


図 5.21 中心( $r=0$ )における温度の経時変化

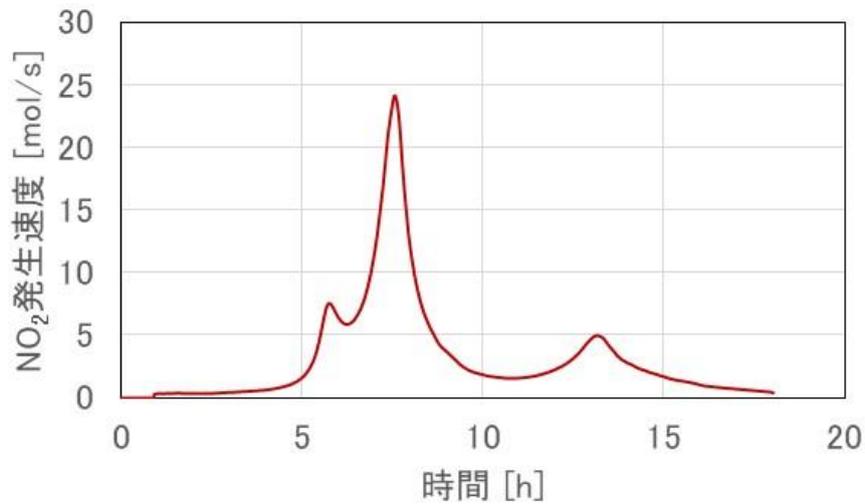


図 5.22 NO<sub>2</sub> 発生速度の経時変化

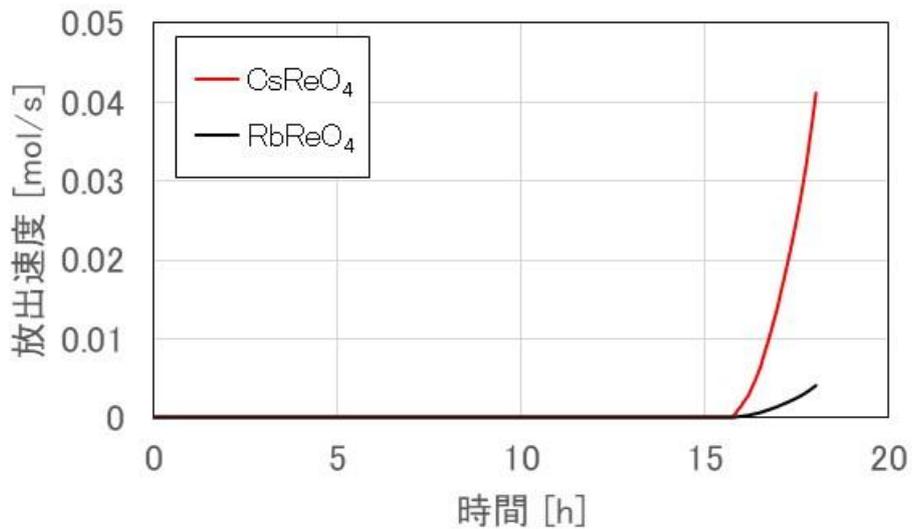


図 5.23 CsReO<sub>4</sub> および RbReO<sub>4</sub> の放出速度の経時変化

#### 5.4. 本章の総括

Cs 化合物等の移行挙動を把握する試験を実施した結果を以下にまとめる。

- Cs 化合物等の LPF は、滞留時間の延長に伴い約  $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$  まで減少する結果となった。これは、移行経路内での滞留時間が延び、経路内でのガス状 Cs 化合物等のエアロゾル化が進行したためと考えられる。
- 滞留時間が長くなるほど、また、移行経路温度が低いほど LPF は小さくなると考えられ

るが、一部の試験結果は逆転している。これらの原因として試験のばらつきが大きいことが考えられる。今後は、試験装置および方法を見直すとともに、再現性を確認することが課題と考えられる。

- ・滞留時間をさらに延長した場合の LPF を確認することも課題と考えられる。

乾固物の温度挙動を把握するために、既往の解析モデルの整備を進めた。整備した内容および整備後の試解析結果を以下に示す。

- ・解析モデルに既往の文献の NO<sub>2</sub> 発生速度モデルを導入した。
- ・Cs 化合物等の放出速度モデルを導出し、それらを解析モデルに導入した。
- ・廃液の発熱密度を 5 W/L と仮定して NO<sub>2</sub> 発生速度および Cs 化合物等の放出速度の経時変化を計算した。Cs 化合物等の放出が開始した時間での NO<sub>2</sub> 発生速度から換算したガス流速は約  $2.3 \times 10^{-3}$  m/s となり、乾固物から放出された Cs 化合物等が貯槽上面まで移動する時間は約 29 min となった。

## 5.5. 参考文献

- 5-1) 山口 晃範他, 再処理施設における高レベル濃縮廃液の蒸発乾固時の事象進展の整理, 日本原子力学会和文論文誌, **21**(4), 173-182 (2022).
- 5-2) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ, 再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書 (2014).
- 5-3) 日本原子力研究開発機構, 「平成 27 年度原子力施設等防災対策等委託費 (再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等) 事業 事業報告書」 (2016).
- 5-4) 日本原子力研究開発機構, 「平成 28 年度原子力施設等防災対策等委託費 (再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等) 事業 事業報告書」 (2017).
- 5-5) 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).
- 5-6) 日本原子力研究開発機構, 「平成 30 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」 (2019).
- 5-7) 日本原子力研究開発機構, 「平成 31 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」 (2020).
- 5-8) 日本原子力研究開発機構, 「令和 3 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等」 (2022).
- 5-9) 日本原子力研究開発機構, 「令和 4 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等」 (2023).
- 5-10) F. Baumgärtner, J. Heitz, K. Krebs, et al. "Investigation of the volatilisation behaviour of fission products from high level waste at temperature up to 1100°C," Nukleare Entsorgung, 3, pp.291-321 [GERMAN] (1986).

- 5-11) Cains PW, Yewer KC, Waring S. Volatilization of Ruthenium, Caesium and Technetium from Nitrate Systems in Nuclear Fuel Processing and Waste Solidification. *Radiochimica Acta*. 1992;56:99-104.
- 5-12) S. K. フリードランダー, エアロゾルの科学, 産業図書, 1983, 312p.
- 5-13) 梶村 治彦, 1 核燃料再処理用ステンレス鋼, 溶接学会誌, **66**(2), 173-182 (1997).
- 5-14) 日本熱物性学会, 新編熱物性ハンドブック, 養賢堂, 2008, 776p.
- 5-15) 吉田 一雄他, 再処理施設の高レベル廃液貯槽蒸発乾固事故解析のための廃液沸騰模擬計算プログラム: SHAWED の整備, *JAEA-Research* 2022-011, (2022).
- 5-16) Lukas W. Thermodynamic Properties of the  $\text{RbReO}_4 - \text{CsReO}_4$  System. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1988;92:600-603.
- 5-17) 吉田 一雄他, MELCOR コードを用いた再処理施設の廃液沸騰事象解析, *JAEA-Research* 2012-026, (2012).

## 6. 外部専門家のレビュー

研究計画、試験方法、取得したデータの透明性及び客観性を高めるために、再処理事業者及び再処理施設の主たる設計・製造業者から独立している外部有識者から構成される再処理施設放射性物質移行挙動研究委員会を設置し、外部有識者の意見を参考にするとともに技術的側面からのレビューを受けた。表 6.1 に委員会の委員構成を示す。

表 6.1 再処理施設放射性物質移行挙動研究委員会の委員構成

氏名		所属	専門分野
奥山 喜久夫	主査	広島大学 名誉教授	化学工学 (微粒子工学)
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)
関口 和彦		埼玉大学 教授 大学院理工学研究科 応用化学 PG/工学部 応用化学科	エアロゾル工学

今年度は同研究委員会を 3 回開催し、それぞれ以下のような講評を得た。

### ① 第 4 回再処理施設放射性物質移行挙動研究委員会

- ・開催日時：令和 5 年 7 月 7 日（金）13:00～15:30
- ・場所：zoom 会議にて実施
- ・講評：
  - ・実験結果が合えば、仮定が正しいことを示している。実験結果が合わない場合にガス吸収機構を再検討してはどうか。
  - ・フィルタでエアロゾルが捕集されているか、フィルタの写真を撮影して確認してはどうか。

### ② 第 5 回再処理施設放射性物質移行挙動研究委員会

- ・開催日時：令和 5 年 11 月 22 日（水）9:30～12:00
- ・場所：zoom 会議にて実施
- ・講評：
  - ・濃縮操作で硝酸濃度が上昇するが、途中で硝酸濃度の上昇が止まるのは硝酸が分解しているためではないか。起きている現象を明らかにして把握した方がよい。
  - ・ガス吸収において、 $\text{RuO}_4$  の拡散係数は妥当な値が出ていると思われる。
  - ・乾固物温度解析モデルに自然対流熱伝達を入れるということだが、自然対流の速度は把握し

た方がよい。

③ 第6回再処理施設放射性物質移行挙動研究委員会

- ・開催日時：令和6年3月4日（月）13:00～15:30
- ・場所：zoom 会議にて実施
- ・講評：
  - ・亜硝酸イオン濃度が高くなっていないため、より多くの量を入れる等、きちんとしたデータをとれるような検討をした方がよい。
  - ・SUSの種類を変え、金属が変わることによる変化から自己触媒反応の有無を判断できるかもしれない。
  - ・Cs化合物等移行試験の再現性の確認について、エアロゾルが入ると再現性が難しくなる。試験方法をよく検討する必要がある。