

令和 6 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

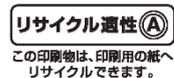
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

令和 7 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	2-1
2.2.1 概要	2-1
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	2-6
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	2-16
2.3.1 概要	2-16
2.3.2 試験	2-16
2.3.2.1 試験条件	2-16
2.3.2.2 試験装置	2-16
2.3.2.3 試験方法	2-17
2.3.2.4 分析方法	2-18
2.3.3 結果と考察	2-18
2.4 実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価	2-24
2.4.1 概要	2-24
2.4.2 試験	2-25
2.4.2.1 試験条件	2-25
2.4.2.2 試験装置	2-25
2.4.2.3 試験方法	2-25
2.4.2.4 分析方法	2-26
2.4.3 結果と考察	2-26

2.5 本章の総括	2-29
2.6 参考文献	2-30
3. 様々な材料表面に対する硝酸および NO _x 雰囲気下での Ru の分解・沈着挙動の把握	3-1
3.1 緒言	3-1
3.2 試験	3-1
3.2.1 試験装置	3-1
3.2.2 試験条件	3-2
3.2.3 試験方法	3-4
3.2.4 試験データの解析方法	3-5
3.2.5 表面粗度の測定	3-5
3.3 結果	3-6
3.3.1 ホウケイ酸ガラスを用いた試験	3-6
3.3.1.1 UV 分光分析の結果	3-6
Glass-Air-25 (空气中、25°C 条件)	3-6
Glass-HNO ₃ -130 (硝酸蒸気共存、130 °C 条件)	3-12
Glass-NO _x -130 (NO _x ガス共存、130 °C 条件)	3-17
3.3.1.2 RuO ₄ の減少挙動 (ガラス容器)	3-22
3.3.1.3 検体の外観変化 (ガラス容器)	3-23
3.3.2 SUS304 を用いた試験	3-25
3.3.2.1 表面粗度の測定 (SUS304)	3-25
3.3.2.2 UV 分光分析の結果	3-25
SUS304-Air-25 (空气中、25°C 条件)	3-25
SUS304-HNO ₃ -130 (硝酸蒸気共存、130 °C 条件)	3-31
SUS304-NO _x -130 (NO _x ガス共存、130°C 条件)	3-37
3.3.2.3 RuO ₄ の減少挙動 (SUS304)	3-42
3.3.2.4 検体の外観変化 (SUS304)	3-43
3.3.3 SUS304L を用いた試験	3-44
3.3.3.1 表面粗度の測定	3-44
3.3.3.2 UV 分光分析の結果	3-45
SUS304L-Air-25 (空气中、25°C 条件)	3-45
SUS304L-HNO ₃ -130 (硝酸蒸気共存、130°C 条件)	3-51
SUS304L-NO _x -130 (NO _x ガス共存、130°C 条件)	3-57
3.3.3.3 RuO ₄ の減少挙動 (SUS304L)	3-62
3.3.3.4 検体の外観変化 (SUS304L)	3-63
3.3.4 ペイント材を用いた試験	3-64
3.3.4.1 UV 分光分析の結果	3-64

Paint-Air-25 (空气中、25°C 条件)	3-64
Paint-HNO ₃ -130 (硝酸蒸気共存、130°C 条件)	3-70
Paint-NO _x -130 (NO _x ガス共存、130°C 条件)	3-76
3.3.4.2 RuO ₄ の減少挙動 (ペイント)	3-80
3.3.4.3 検体の外観変化 (ペイント)	3-81
3.3.5 RuO ₂ を用いた試験	3-82
3.3.5.1 UV 分光分析の結果	3-82
RuO ₂ -Air-25 (空气中、25°C 条件)	3-82
RuO ₂ -HNO ₃ -130 (硝酸蒸気共存、130°C 条件)	3-88
RuO ₂ -NO _x -130 (NO _x ガス共存、130°C 条件)	3-93
3.3.5.2 RuO ₄ の減少挙動 (RuO ₂)	3-98
3.3.5.3 検体の外観 (RuO ₂)	3-99
3.3.6 セメントを用いた試験	3-100
3.3.6.1 UV 分光分析の結果	3-100
Cement-Air-25 (空气中、25°C 条件)	3-100
Cement-HNO ₃ -130 (硝酸蒸気共存、130°C 条件)	3-104
Cement-NO _x -130 (NO _x ガス共存、130°C 条件)	3-110
3.3.6.2 RuO ₄ の減少挙動 (セメント)	3-115
3.3.6.3 検体の外観変化 (セメント)	3-116
3.3.7 RuO ₄ 供給量の測定	3-117
3.4 考察	3-118
3.4.1 Ru の沈着事象のモデル化	3-118
3.4.1.1 考慮される化学反応	3-118
3.4.1.2 微分方程式の導出	3-119
3.4.1.3 プログラムの作成	3-120
3.4.1.4 モデルの検証	3-121
3.4.2 試験結果のフィッティング	3-122
3.4.2.1 本研究で得られた試験データのフィッティング	3-125
3.4.3 Ru の沈着事象の整理	3-129
3.5 本章の総括	3-130
3.6 参考文献	3-131
4. 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
4.1 緒言	4-1
4.1.1 本研究の目的	4-1
4.1.2 先行研究と本研究の位置づけ	4-1
4.2 試験	4-1

4.2.1 Ru 気液接触試験装置	4-1
4.2.2 試験条件	4-3
4.2.3 試験方法	4-3
4.2.4 試験データの整理方法	4-4
4.3 試験結果	4-4
4.4 考察	4-7
4.4.1 RuO ₄ の水・硝酸水溶液等への溶解	4-7
4.4.2 迅速擬一次反応モデルによるガス吸収のモデル化	4-8
4.4.3 量論係数	4-8
4.4.4 反応係数	4-9
4.4.5 八田数	4-9
4.4.6 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	14-0
4.4.7 迅速擬一次反応モデルによるガス吸収のモデル化	4-10
4.4.8 ヘンリー定数 H	4-11
4.4.9 気相物質移動係数 k_G	4-11
4.4.10 反応速度定数 k_2	4-12
4.4.11 RuO ₄ の液相拡散係数 D_{RuO_4}	4-12
4.4.12 先行研究で得られたデータの再整理と本研究で得られたデータの統合	4-13
4.4.12.1 物質移動係数の再整理 (物理吸収)	4-13
4.4.12.2 物質移動係数の再整理 (化学吸収)	4-16
4.4.12.3 反応係数の検証	4-19
4.5 本章の総括	4-21
4.6 参考文献	4-21
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 試料	5-2
5.2.2 試験装置	5-3
5.2.3 試験方法	5-5
5.2.4 試験条件	5-5
5.2.5 試験結果および考察	5-6
5.3 乾固物温度解析モデルの整備	5-17
5.3.1 模擬廃液乾固物の物性値の測定	5-17
5.3.2 既往の解析モデル	5-24
5.3.3 試解析	5-27
5.3.4 乾固物温度解析モデルの有効性評価	5-30

5.4 乾固後の温度上昇段階における T_c の挙動に係る調査	5-32
5.5 本章の総括	5-33
5.6 参考文献	5-34
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 (R6-Ru1~6)	2-3
表 2.3	硝酸および NaNO ₂ 水溶液の添加条件	2-8
表 2.4	各試験における液温と加熱密度	2-10
表 2.5	移行した Ru,Cs 量と加熱密度 (R6-Ru1,2)	2-15
表 2.6	試験条件一覧 (R6-De1~8) (硝酸濃度 : 2 mol/L)	2-16
表 2.7	各試験の溶液添加条件 (硝酸および超純水の連続添加)	2-18
表 2.8	各試験の加熱条件一覧	2-20
表 2.9	各試験の最小二乗法フィッティングの結果	2-24
表 2.10	Cr 線量計での吸収線量率 1	2-28
表 2.11	Cr 線量計での吸収線量率 2	2-28
表 3.1	Ru 沈着試験(R6)条件一覧	3-3
表 3.2	Ru 沈着試験(R6)における Ru 供給量の一覧	3-117
表 3.3	解析から得られた k_1 と k_2	3-122
表 3.4	各試験条件と得られた k_1 および k_2 の比較	3-129
表 4.1	Ru 気液接触試験装置諸元および試験時のパラメータ	4-2
表 4.2	Ru 気液接触試験装置条件	4-3
表 4.3	試験結果の一覧 (60 °C 条件)	4-5
表 4.4	試験結果の一覧 (70 °C 条件)	4-6
表 4.5	取得するパラメーター一覧	14-0
表 4.6	RuO ₄ のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=水)	4-13
表 4.7	RuO ₄ のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=1 mol/L HNO ₃)	4-14
表 4.8	RuO ₄ のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=0.1 mol/L HNO ₃)	4-15
表 4.9	RuO ₄ のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=2 mmol/L HNO ₂)	4-16
表 4.10	RuO ₄ のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=5 mmol/L HNO ₂)	4-17
表 4.11	RuO ₄ のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=10 mmol/L HNO ₂)	4-17
表 4.12	RuO ₄ のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=100 mmol/L HNO ₂)	4-17
表 4.13	反応係数 β (含沈着)	4-19
表 4.14	反応係数 β (吸収液のみ)	4-20
表 5.1	Re 添加模擬廃液の組成	5-3
表 5.2	Cs 化合物等移行挙動試験の試験条件	5-6
表 5.3	Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-1、温度一定区間 500°C、滞留時間 0 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 600°C、滞留時間 0 s)	5-7
表 5.5	Cs 等元素の内訳、LPF および ARF	

	(Cs-3、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 20 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 600°C、最長滞留時間 40 s)	5-8
表 5.7	Cs 等元素の内訳、LPF および ARF	
	(Cs-5、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 60 s)	5-9
表 5.8	Cs 等元素の内訳、LPF および ARF	
	(Cs-6、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 80 s)	5-10
表 5.9	模擬乾固物および Re 添加模擬乾固物の m_w	5-17
表 5.10	模擬乾固物および Re 添加模擬乾固物の真密度	5-18
表 5.11	模擬乾固物および Re 添加模擬乾固物の比熱容量	5-19
表 5.12	模擬乾固物および Re 添加模擬乾固物の熱拡散率	5-20
表 5.13	模擬乾固物の真密度、 m_w 、 v_w および見かけ密度	5-21
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	溶液試料の温度履歴	2-10
図 2.6	凝縮液への水分移行速度	2-11
図 2.7	溶液試料中の硝酸、亜硝酸イオン濃度 (R6-Ru1,2 と既存の試験)	2-12
図 2.8	溶液試料中の硝酸、亜硝酸イオン濃度 (R6-Ru3,4)	2-12
図 2.9	溶液試料中の硝酸、亜硝酸イオン濃度 (R6-Ru5,6)	2-12
図 2.10	溶液試料中の Ru、Cs 濃度 (R6-Ru1~6)	2-13
図 2.11	凝縮液に移行した Ru の積算量 (R6-Ru1,2 と既存の試験)	2-14
図 2.12	凝縮液に移行した Ru の積算量 (R6-Ru3,4)	2-14
図 2.13	凝縮液に移行した Ru の積算量 (R6-Ru5,6)	2-14
図 2.14	試験装置の概略図	2-17
図 2.15	使用した加熱容器 (セパラブルフラスコ) の外観	2-17
図 2.16	溶液試料の温度履歴	2-21
図 2.17	溶液試料からの蒸気発生速度	2-21
図 2.18	溶液試料中の硝酸濃度	2-22
図 2.19	溶液試料中の Ru 濃度	2-22
図 2.20	溶液試料中の Cs 濃度	2-22
図 2.21	溶液試料中の亜硝酸イオン濃度 (R6-De1,4)	2-23
図 2.22	溶液試料中の亜硝酸イオン濃度 (R6-De2,5)	2-23
図 2.23	溶液試料中の亜硝酸イオン濃度 (R6-De3,6~8)	2-24
図 2.24	Co-60 ガンマ線照射装置の概略図	2-25
図 2.25	照射体系の概略 (上から見た図)	2-26
図 2.26	測定した照射線量率の推移	2-29
図 3.1	試験装置の概略図	3-2
図 3.2	UV 吸収スペクトル経時変化(Glass-Air-25)	3-7
図 3.3	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Glass-Air-25)	3-7
図 3.4	スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 0 sec)	3-8
図 3.5	スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 1000 sec)	3-8
図 3.6	スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 2000 sec)	3-9
図 3.7	スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 3000 sec)	3-9
図 3.8	スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 4000 sec)	3-10
図 3.9	スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 5000 sec)	3-10

図 3.10	スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 6000 sec)	3-11
図 3.11	スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 6369 sec)	3-11
図 3.12	UV 吸収スペクトル経時変化 (Glass-HNO ₃ -130)	3-12
図 3.13	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Glass-HNO ₃ -130)	3-13
図 3.14	スペクトル分離結果 (Glass-HNO ₃ -130, 0 sec)	3-13
図 3.15	スペクトル分離結果 (Glass-HNO ₃ -130, 1000 sec)	3-14
図 3.16	スペクトル分離結果 (Glass-HNO ₃ -130, 2000 sec)	3-14
図 3.17	スペクトル分離結果 (Glass-HNO ₃ -130, 3000 sec)	3-15
図 3.18	スペクトル分離結果 (Glass-HNO ₃ -130, 4000 sec)	3-15
図 3.19	スペクトル分離結果 (Glass-HNO ₃ -130, 5000 sec)	3-16
図 3.20	スペクトル分離結果 (Glass-HNO ₃ -130, 6000 sec)	3-16
図 3.21	UV 吸収スペクトル経時変化 (Glass-NO _x -130)	3-17
図 3.22	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Glass-NO _x -130)	3-18
図 3.23	スペクトル分離結果 (Glass-NO _x -130, 0 sec)	3-19
図 3.24	スペクトル分離結果 (Glass-NO _x -130, 1000 sec)	3-19
図 3.25	スペクトル分離結果 (Glass-NO _x -130, 2000 sec)	3-20
図 3.26	スペクトル分離結果 (Glass-NO _x -130, 3000 sec)	3-20
図 3.27	スペクトル分離結果 (Glass-NO _x -130, 4000 sec)	3-21
図 3.28	スペクトル分離結果 (Glass-NO _x -130, 5000 sec)	3-21
図 3.29	RuO ₄ の減少挙動 (ガラス容器に対する沈着挙動) と共存ガスの影響	3-22
図 3.30	試験終了後の反応容器の外観 (Glass-Air-25)	3-23
図 3.31	試験終了後の反応容器の外観 (Glass-HNO ₃ -130)	3-24
図 3.32	試験終了後の反応容器の外観 (Glass-NO _x -130)	3-24
図 3.33	UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304-Air-25)	3-25
図 3.34	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304-Air-25)	3-26
図 3.35	スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 0 sec)	3-26
図 3.36	スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 1000 sec)	3-27
図 3.37	スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 2000 sec)	3-27
図 3.38	スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 3000 sec)	3-28
図 3.39	スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 4000 sec)	3-28
図 3.40	スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 5000 sec)	3-29
図 3.41	スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 6000 sec)	3-29
図 3.42	スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 7000 sec)	3-30
図 3.43	UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304-HNO ₃ -130)	3-31
図 3.44	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304-HNO ₃ -130)	3-32
図 3.45	スペクトル分離結果 (SUS304-HNO ₃ -130, 0 sec)	3-32
図 3.46	スペクトル分離結果 (SUS304-HNO ₃ -130, 500 sec)	3-33

図 3.47	スペクトル分離結果 (SUS304-HNO ₃ -130, 1000 sec)	3-33
図 3.48	スペクトル分離結果 (SUS304-HNO ₃ -130, 1500 sec)	3-34
図 3.49	スペクトル分離結果 (SUS304-HNO ₃ -130, 2000 sec)	3-34
図 3.50	スペクトル分離結果 (SUS304-HNO ₃ -130, 2500 sec)	3-35
図 3.51	スペクトル分離結果 (SUS304-HNO ₃ -130, 3000 sec)	3-35
図 3.52	スペクトル分離結果 (SUS304-HNO ₃ -130, 3500 sec)	3-36
図 3.53	UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304-NO _x -130)	3-37
図 3.54	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304-NO _x -130) ·	3-38
図 3.55	スペクトル分離結果 (SUS304-NO _x -130, 0 sec)	3-38
図 3.56	スペクトル分離結果 (SUS304-NO _x -130, 1000 sec)	3-39
図 3.57	スペクトル分離結果 (SUS304-NO _x -130, 2000 sec)	3-39
図 3.58	スペクトル分離結果 (SUS304-NO _x -130, 3000 sec)	3-40
図 3.59	スペクトル分離結果 (SUS304-NO _x -130, 4000 sec)	3-40
図 3.60	スペクトル分離結果 (SUS304-NO _x -130, 5000 sec)	3-41
図 3.61	RuO ₄ の減少挙動 (SUS304 に対する沈着挙動) と共存ガスの影響	3-42
図 3.62	Ru 沈着に伴う検体の外観変化 (SUS304、)	3-43
図 3.63	UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304L-Air-25)	3-45
図 3.64	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304L-Air-25)··	3-46
図 3.65	スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 0 sec)	3-46
図 3.66	スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 1000 sec)	3-47
図 3.67	スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 2000 sec)	3-47
図 3.68	スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 3000 sec)	3-48
図 3.69	スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 4000 sec)	3-48
図 3.70	スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 4000 sec)	3-49
図 3.71	スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 6000 sec)	3-49
図 3.72	スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 7000 sec)	3-50
図 3.73	UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304L-HNO ₃ -130)	3-51
図 3.74	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304L-HNO ₃ -130)	3-52
図 3.75	スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO ₃ -130, 0 sec)	3-52
図 3.76	スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO ₃ -130, 1000 sec)	3-53
図 3.77	スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO ₃ -130, 2000 sec)	3-53
図 3.78	スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO ₃ -130, 3000 sec)	3-54
図 3.79	スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO ₃ -130,4000 sec)	3-54
図 3.80	スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO ₃ -130, 5000 sec)	3-55
図 3.81	スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO ₃ -130, 6000 sec)	3-55
図 3.82	スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO ₃ -130, 7000 sec)	3-56
図 3.83	UV 吸収スペクトル経時変化(SUS304L-NO _x -130)	3-57

図 3.84	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304L-NO _x -130)	3-58
図 3.85	スペクトル分離結果 (SUS304L-NO _x -130, 0 sec)	3-58
図 3.86	スペクトル分離結果 (SUS304L-NO _x -130, 1000 sec)	3-59
図 3.87	スペクトル分離結果 (SUS304L-NO _x -130, 2000 sec)	3-59
図 3.88	スペクトル分離結果 (SUS304L-NO _x -130, 3000 sec)	3-60
図 3.89	スペクトル分離結果 (SUS304L-NO _x -130, 4000 sec)	3-60
図 3.90	スペクトル分離結果 (SUS304L-NO _x -130, 5000 sec)	3-61
図 3.91	スペクトル分離結果 (SUS304L-NO _x -130, 5598 sec)	3-61
図 3.92	RuO ₄ の減少挙動 (SUS304L に対する沈着挙動) と共存ガスの影響	3-62
図 3.93	Ru 沈着に伴う検体の外観変化 (SUS304)	3-63
図 3.94	UV 吸収スペクトル経時変化(Paint-Air-25)	3-64
図 3.95	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Paint-Air-25)	3-65
図 3.96	スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 0 sec)	3-65
図 3.97	スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 50 sec)	3-66
図 3.98	スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 100 sec)	3-66
図 3.99	スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 150 sec)	3-67
図 3.100	スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 200 sec)	3-67
図 3.101	スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 250 sec)	3-68
図 3.102	スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 300 sec)	3-68
図 3.103	スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 350 sec)	3-69
図 3.104	UV 吸収スペクトル経時変化(Paint-HNO ₃ -130)	3-70
図 3.105	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Paint-HNO ₃ -130)	3-71
図 3.106	スペクトル分離結果 (Paint-HNO ₃ -130, 0 sec)	3-71
図 3.107	スペクトル分離結果 (Paint-HNO ₃ -130, 1 sec)	3-72
図 3.108	スペクトル分離結果 (Paint-HNO ₃ -130, 2 sec)	3-72
図 3.109	スペクトル分離結果 (Paint-HNO ₃ -130, 3 sec)	3-73
図 3.110	スペクトル分離結果 (Paint-HNO ₃ -130, 4 sec)	3-73
図 3.111	スペクトル分離結果 (Paint-HNO ₃ -130, 5 sec)	3-74
図 3.112	スペクトル分離結果 (Paint-HNO ₃ -130, 6 sec)	3-74
図 3.113	スペクトル分離結果 (Paint-HNO ₃ -130, 7 sec)	3-75
図 3.114	UV 吸収スペクトル経時変化(Paint-NO _x -130)	3-76
図 3.115	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Paint-NO _x -130)	3-77
図 3.116	スペクトル分離結果 (Paint-NO _x -130, 0 sec)	3-77
図 3.117	スペクトル分離結果 (Paint-NO _x -130, 100 sec)	3-78
図 3.118	スペクトル分離結果 (Paint-NO _x -130, 200 sec)	3-78
図 3.119	スペクトル分離結果 (Paint-NO _x -130, 300 sec)	3-79
図 3.120	スペクトル分離結果 (Paint-NO _x -130, 400 sec)	3-79

図 3.121	RuO ₄ の減少挙動（ペイント材に対する沈着挙動）と共存ガスの影響	3-80
図 3.122	Ru 沈着に伴う検体の外観変化（ペイント）	3-81
図 3.123	UV 吸収スペクトル経時変化(RuO ₂ -Air-25)	3-82
図 3.124	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (RuO ₂ -Air-25)	3-83
図 3.125	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -Air-25, 0 sec)	3-83
図 3.126	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -Air-25, 1000 sec)	3-84
図 3.127	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -Air-25, 2000 sec)	3-84
図 3.128	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -Air-25, 3000 sec)	3-85
図 3.129	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -Air-25, 4000 sec)	3-85
図 3.130	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -Air-25, 5000 sec)	3-86
図 3.131	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -Air-25, 6000 sec)	3-86
図 3.132	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -Air-25, 7000 sec)	3-87
図 3.133	UV 吸収スペクトル経時変化(RuO ₂ -HNO ₃ -130)	3-88
図 3.134	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (RuO ₂ -HNO ₃ -130)	3-89
図 3.135	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -HNO ₃ -130, 0 sec)	3-89
図 3.136	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -HNO ₃ -130, 200 sec)	3-90
図 3.137	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -HNO ₃ -130, 400 sec)	3-90
図 3.138	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -HNO ₃ -130, 600 sec)	3-91
図 3.139	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -HNO ₃ -130, 800 sec)	3-91
図 3.140	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -HNO ₃ -130, 1000 sec)	3-92
図 3.141	UV 吸収スペクトル経時変化(RuO ₂ -NO _x -130)	3-93
図 3.142	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (RuO ₂ -NO _x -130)	3-94
図 3.143	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -NO _x -130, 0 sec)	3-94
図 3.144	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -NO _x -130, 100 sec)	3-95
図 3.145	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -NO _x -130, 200 sec)	3-95
図 3.146	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -NO _x -130, 300 sec)	3-96
図 3.147	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -NO _x -130, 400 sec)	3-96
図 3.148	スペクトル分離結果 (RuO ₂ -NO _x -130, 500 sec)	3-97
図 3.149	RuO ₄ の減少挙動（RuO ₂ 塗布ガラスに対する沈着挙動）と共存ガスの影響	3-98
図 3.150	RuO ₂ 塗布ガラス検体の外観	3-99
図 3.151	UV 吸収スペクトル経時変化(Cement -Air-25)	3-100
図 3.152	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Cement -Air-25)	3-101
図 3.153	スペクトル分離結果 (Cement -Air-25, 0 sec)	3-101
図 3.154	スペクトル分離結果 (Cement -Air-25, 50 sec)	3-102
図 3.155	スペクトル分離結果 (Cement -Air-25, 100 sec)	3-102
図 3.156	スペクトル分離結果 (Cement -Air-25, 150 sec)	3-103
図 3.157	スペクトル分離結果 (Cement -Air-25, 200 sec)	3-103

図 3.158	UV 吸収スペクトル経時変化 (Cement-HNO ₃ -130)	3-104
図 3.159	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Cement-HNO ₃ -130)	3-105
図 3.160	スペクトル分離結果 (Cement-HNO ₃ -130, 0 sec)	3-105
図 3.161	スペクトル分離結果 (Cement-HNO ₃ -130, 10 sec)	3-106
図 3.162	スペクトル分離結果 (Cement-HNO ₃ -130, 20 sec)	3-106
図 3.163	スペクトル分離結果 (Cement-HNO ₃ -130, 30 sec)	3-107
図 3.164	スペクトル分離結果 (Cement-HNO ₃ -130, 40 sec)	3-107
図 3.165	スペクトル分離結果 (Cement-HNO ₃ -130, 50 sec)	3-108
図 3.166	スペクトル分離結果 (Cement-HNO ₃ -130, 60 sec)	3-108
図 3.167	スペクトル分離結果 (Cement-HNO ₃ -130, 70 sec)	3-109
図 3.168	UV 吸収スペクトル経時変化(Cement -NO _x -130)	3-110
図 3.169	スペクトル分離後 RuO ₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Cement -NO _x -130)	3-111
図 3.170	スペクトル分離結果 (Cement -NO _x -130, 0 sec)	3-111
図 3.171	スペクトル分離結果 (Cement -NO _x -130, 20 sec)	3-112
図 3.172	スペクトル分離結果 (Cement -NO _x -130, 40 sec)	3-112
図 3.173	スペクトル分離結果 (Cement -NO _x -130, 60 sec)	3-113
図 3.174	スペクトル分離結果 (Cement -NO _x -130, 80 sec)	3-113
図 3.175	スペクトル分離結果 (Cement -NO _x -130, 100 sec)	3-114
図 3.176	スペクトル分離結果 (Cement -NO _x -130, 120 sec)	3-114
図 3.177	RuO ₄ の減少挙動 (セメント材に対する沈着挙動) と共存ガスの影響	3-115
図 3.178	セメント試験前後外観	3-116
図 3.179	RuO ₄ 沈着モデル計算結果 (k1,k2,k3 = 0.001, 0.1, 0.001)	3-121
図 3.180	RuO ₄ 沈着モデル計算結果 (k1,k2,k3 = 0.01, 0.1, 0.001)	3-121
図 3.181	図 2-13: フィッティング結果(石英容器)	3-122
図 3.182	フィッティング結果(ペイント, 130°C)	3-123
図 3.183	フィッティング結果(SUS, 130°C)	3-124
図 3.184	フィッティング結果 (ホウケイ酸ガラス)	3-125
図 3.185	フィッティング結果 (SUS304)	3-126
図 3.186	フィッティング結果 (SUS304L)	3-126
図 3.187	フィッティング結果 (ペイント)	3-127
図 3.188	フィッティング結果 (RuO ₂)	3-127
図 3.189	フィッティング結果 (セメント)	3-128
図 4.1	Ru 気液接触試験装置の概略図	4-2
図 4.2	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	4-7
図 4.3	二重境膜モデル	4-8
図 4.4	RuO ₄ の水に対するガス吸収における温度と物質移動係数の関係	4-13
図 4.5	RuO ₄ の 1 mol/L HNO ₃ に対するガス吸収における温度と物質移動係数の関係	4-14

図 4.6	RuO ₄ の 0.1 mol/L HNO ₃ に対するガス吸収における温度と物質移動係数の関係	4-15
図 4.7	物質移動係数と温度の関係 (含沈着)	4-18
図 4.8	物質移動係数と温度の関係 (吸収液のみ)	4-18
図 4.9	反応係数 β と温度の関係 (含沈着)	4-19
図 4.10	反応係数 β と温度の関係 (吸収液のみ)	4-20
図 5.1	Cs 化合物等移行挙動試験装置の概要図	5-4
図 5.2	Cs 化合物等移行挙動試験装置の写真	5-4
図 5.3	石英フランジおよびホウケイ酸ガラスフランジ内の配置図	5-5
図 5.4	各元素の分布 (Cs-1、温度一定区間 500°C、滞留時間 0 s)	5-10
図 5.5	各元素の分布 (Cs-2、温度一定区間 600°C、滞留時間 0 s)	5-11
図 5.6	各元素の分布 (Cs-3、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 20 s)	5-11
図 5.7	各元素の分布 (Cs-4、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 40 s)	5-12
図 5.8	各元素の分布 (Cs-5、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 60 s)	5-12
図 5.9	各元素の分布 (Cs-6、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 80 s)	5-13
図 5.10	Cs の LPF に対する滞留時間の影響 (Cs-2~Cs-6、温度一定区間 600°C)	5-14
図 5.11	Re の LPF に対する滞留時間の影響 (Cs-2~Cs-6、温度一定区間 600°C)	5-14
図 5.12	Rb の LPF に対する滞留時間の影響 (Cs-2~Cs-6、温度一定区間 600°C)	5-15
図 5.13	各元素の LPF に対する滞留時間の影響 (Cs-5、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 60 s)	5-16
図 5.14	各元素の LPF に対する滞留時間の影響 (Cs-6、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 80 s)	5-16
図 5.15	模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の真密度	5-18
図 5.16	模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の比熱容量	5-20
図 5.17	模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の熱拡散率	5-20
図 5.18	模擬乾固物の見かけ密度	5-21
図 5.19	模擬乾固物の比熱容量	5-22
図 5.20	模擬乾固物の熱拡散率	5-23
図 5.21	模擬乾固物の熱伝導率の計算値	5-23
図 5.22	解析モデル体系の概要図	5-24
図 5.23	乾固物および乾固物近傍の貯槽の概要	5-25
図 5.24	考慮する伝熱機構の概要	5-28
図 5.25	中心($r = 0$)における温度の経時変化	5-29
図 5.26	NO ₂ 発生速度の経時変化	5-30
図 5.27	CsReO ₄ の放出速度の経時変化	5-30
図 5.28	温度分布測定試験装置の概要図	5-31
図 5.29	模擬乾固物の温度履歴および NO _x 発生速度の履歴	5-32
図 5.30	解析モデルで計算した模擬乾固物の温度履歴	5-32

1. まえがき

本事業報告書は、「令和6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¹⁻¹⁻⁹⁾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¹⁻²⁻⁹⁾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～令和5年度に確認した試験方法¹⁻⁷⁻⁹⁾（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¹⁻¹⁻⁹⁾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_x 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～令和5年度に確認した試験方法¹⁻⁷⁻⁹⁾（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¹⁻¹⁻⁶⁾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～令和 5 年度に確認した試験方法¹⁻⁷⁻⁹⁾（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).
- 1-9) 日本原子力研究開発機構, 「令和 5 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2024).

2. 亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果の把握

2.1. 概要

高レベル廃液等の蒸発乾固事象は再処理施設の重大事故の一つであり、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、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²⁻¹⁾により、非放射性の物質を用いて高レベル廃液を模擬した溶液（以下、「模擬廃液」という。）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²⁻²⁾でも同様の傾向が見られ、一定条件（温度：約 120℃、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。この廃液が放射性であるかどうかによる Ru の揮発挙動の差は、先行研究²⁻³⁾の結果から、硝酸の放射線分解により生成する亜硝酸イオン（以下、「NO₂⁻」という。）の効果が原因であると考えられた。

NO₂⁻による Ru の気相移行抑制効果を把握するため、実施設での蒸発乾固の事象進展を想定した条件でデータを取得（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。）することが重要と考えられる。また、NO₂⁻が揮発性 Ru の移行に影響することから、ソースターム解析のため、実廃液中の NO₂⁻濃度についても評価する必要があると考えられる。実廃液中では NO₂⁻生成反応と分解反応が競合するが、生成と分解を同時に評価することは難しいため、放射線分解による NO₂⁻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。）および、NO₂⁻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。）についてそれぞれ試験を実施し、モデル化するためのデータを取得することが必要になると考えられる。

NO₂⁻による Ru の気相移行抑制について知見を得るため、既往の研究²⁻⁴⁻⁷⁾を踏まえて NO₂⁻による Ru の気相移行抑制効果を確認するための試験を実施した（2.2 節）。また、NO₂⁻濃度の減少に対する金属イオンの影響について確認するため、金属イオン濃度をパラメータとして NO₂⁻濃度の経時変化を測定する試験を実施した（2.3 節）。補足として、令和 5 年度でも実施したクロム（Cr）線量計による線量率測定において、線量率が照射時間に依存した値になるかを確認するための試験を実施した（2.4 節）。

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 5 年度までの試験²⁻⁵⁻⁷⁾では、廃液の濃縮を想定した条件において揮発性 Ru 移行挙動を確認するため、金属イオン濃度および硝酸濃度条件を変えた溶液に対して、NO₂⁻の揮発性 Ru の移行への影響を確認する試験を実施してきた。これらの試験においては、加熱濃縮した模擬廃液（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、目的の金属イオン濃度および硝酸濃度となる溶液試料を調製し、それを用いた試験を実施してきた。

令和 4 年度以前の試験では飛沫同伴による移行量を模擬することを目的として液面の蒸気流速を実条件に合わせた加熱条件で試験を実施した。しかし、実貯槽と試験体系の液深の違いから、この条件では溶液試料への加熱密度として 500 W/L 程度（またはそれ以上）の加熱を行っており、実条件と溶液中の加熱（沸騰）状態が異なっていると考えられた。実条件で想定される条件（発熱密度で 5 W/L²⁻⁸⁾ よりも激しい加熱（沸騰）条件であることが揮発性 Ru 移行挙動へ影響する可能性が考えられたことから、令和 5 年度の試験では実施で想定される加熱条件に近づけるため、溶液試料への加熱密度をより小さくした条件（加熱密度 200 W/L 程度）において試験を実施した。ただし、試験装置の制約（加熱する体系のサイズ）上、実条件で想定される 5 W/L 程度の加熱条件で溶液試料を沸騰させることはできないことが予備試験において確認された。そのため、この加熱密度を小さくした試験は、沸騰に必要な入熱量と同程度の加熱を維持することで、溶液温度を沸点程度として沸騰が見られない条件（以下、「沸騰直前程度の条件」という。）におけるものである。なお、この沸騰直前程度の条件は、令和 5 年度の報告書²⁻⁷⁾で記載した『沸騰が緩やかな条件』の表現を変えたものである（同じ加熱条件を指している）。

令和 5 年度の試験は、沸騰直前程度の条件において、試料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）が 2 倍の条件において NO₂⁻が揮発性 Ru の移行を抑制することを確認したものである。濃縮の進行に伴う揮発性 Ru の放出挙動を把握するため、沸騰直前程度の条件において、複数の濃縮割合（2 倍以外）における試料に対して NO₂⁻による揮発性 Ru の移行抑制効果を確認するための試験を実施した。

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^{2-3,7)}と同様に文献²⁻¹⁾を参考に決定しており、その組成を表 2.1 に示す。表 2.2 に試験条件を示したように、濃縮割合を 1 倍、1.5 倍および 3 倍とした溶液試料を対象にした沸騰直前程度の条件における試験を実施し、NO₂⁻による揮発性 Ru の移行抑制効果への影響を確認することを試みた。

濃縮割合が 1 倍と 3 倍の条件については、それぞれ平成 30 年度²⁻³⁾と令和 4 年度²⁻⁶⁾に加熱密度 500 W/L 程度（またはそれ以上）における試験を実施しており、加熱条件の違いによる NO₂⁻の揮発性 Ru 移行抑制効果への影響を確認するために実施した。また、NO₂⁻による Ru の気相移行抑制効果を定量的に把握するため、データの拡充を目的として濃縮割合が 1.5 倍の条件においても試験を実施した。

R6-Ru_{2,4}における目標 NO₂⁻濃度 0.02 mol/L は文献^{2-1,12,13)}等を参考にした、実条件で想定される NO₂⁻濃度範囲の値であり、R6-Ru_{1,3}と比較して NO₂⁻による揮発性 Ru の移行抑制効果を確認できると期待されるため設定した条件である。また、R6-Ru₆の条件は、目的とした硝酸濃度（5 mol/L）を維持しつつ、現在の装置で実施可能な範囲で NO₂⁻濃度を高くした条件である。

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 ₃	2.00
P	H ₃ PO ₄	3.50×10 ⁻³
Cr	Cr(NO ₃) ₃	6.80×10 ⁻³
Mn	Mn(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	5.10×10 ⁻²
Fe	Fe(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O	2.50×10 ⁻²
Ni	Ni(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	3.30×10 ⁻²
Rb	RbNO ₃	1.50×10 ⁻²
Sr	Sr(NO ₃) ₂	3.30×10 ⁻²
Y	Y(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	1.80×10 ⁻²
Zr	ZrO(NO ₃) ₂	0.180
Mo	金属 Mo	0.120
Ru	RuNO(NO ₃) ₃	9.10×10 ⁻²
Rh	Rh(NO ₃) ₃	1.40×10 ⁻²
Pd	Pd(NO ₃) ₂	4.50×10 ⁻²
Ag	AgNO ₃	2.20×10 ⁻³
Cd	Cd(NO ₃) ₂ ・4H ₂ O	3.50×10 ⁻³
Sn	SnO ₂	2.40×10 ⁻³
Sb	Sb ₂ O ₃	6.30×10 ⁻⁴
Te	TeO ₂	1.60×10 ⁻²
Cs	CsNO ₃	6.80×10 ⁻²
Ba	Ba(NO ₃) ₂	4.00×10 ⁻²
La	La(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	3.00×10 ⁻²
Ce	Ce(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	0.100
Pr	Pr(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	2.70×10 ⁻²
Nd	Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	9.60×10 ⁻²
Sm	Sm(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	1.70×10 ⁻²
Eu	Eu(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	3.40×10 ⁻³
Gd	Gd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	9.00×10 ⁻²

表 2.2 試験条件一覧 (R6-Ru1~6)

No.	濃縮割合	目標硝酸濃度	目標 NO ₂ ⁻ 濃度
R6-Ru1	1 倍	2 mol/L	(添加なし)
R6-Ru2			0.02 mol/L
R6-Ru3	1.5 倍	3 mol/L	(添加なし)
R6-Ru4			0.02 mol/L
R6-Ru5	3 倍	5 mol/L	(添加なし)
R6-Ru6			0.008 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、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。これは令和 5 年度の研究^{2,7)}に用いた装置と同様のものである。NaNO₂ 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、図 2.2 に写真を示したように、溶液試料の液面を 2 分割するための仕切りを設けた加熱容器を用いている。2 分割された片側に硝酸水溶液および NaNO₂ 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_x 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 NaNO₂ 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、回転子を用い溶液試料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、NO₂ 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、液面に沸騰による気泡の生成が観察されず、温度が沸点程度に達している状態を沸騰直前程度の条件とみなした。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、加熱容器内部および配管中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、ポンプを用いて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通させる。移行する蒸気等はフィルタを通過後、コンデンサー（リービッヒ冷却管）を用いてトラップされる。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、溶液試料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 NaNO₂ 水溶液を連続的に添加することで、溶液試料中の硝酸および NO₂ 濃度を制御する。

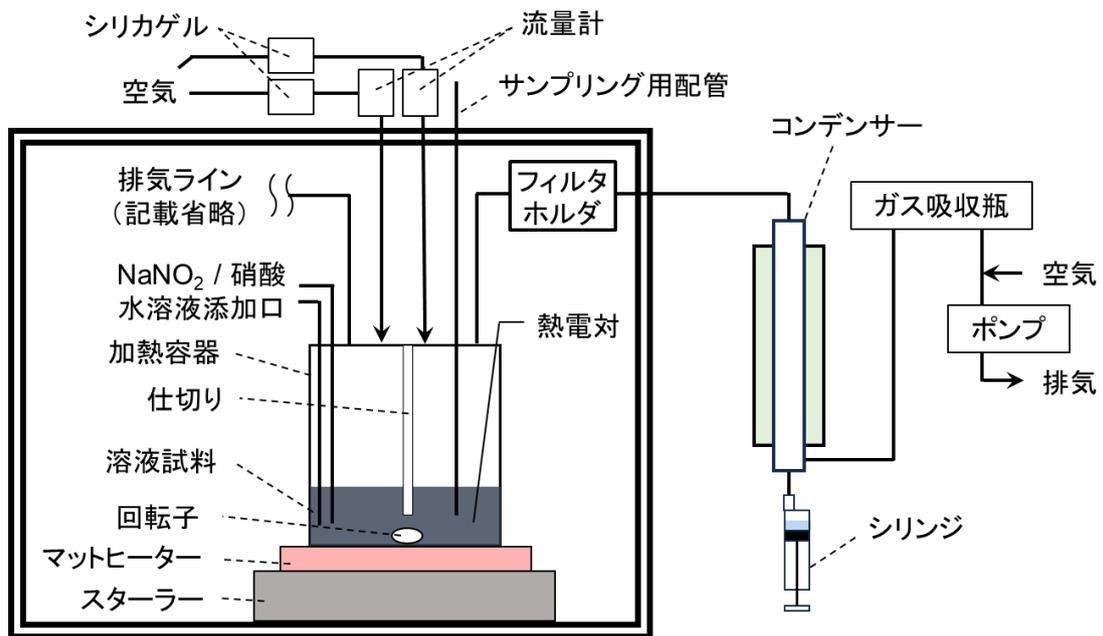


図 2.1 亜硝酸添加試験装置の概略図



図 2.2 使用した加熱容器の写真

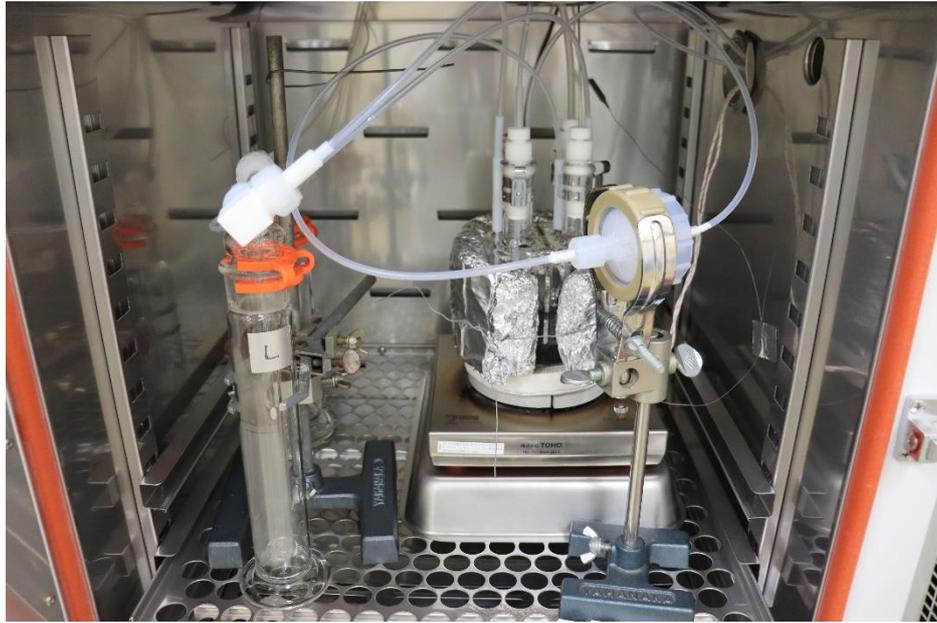


図 2.3 装置外観（恒温器内）

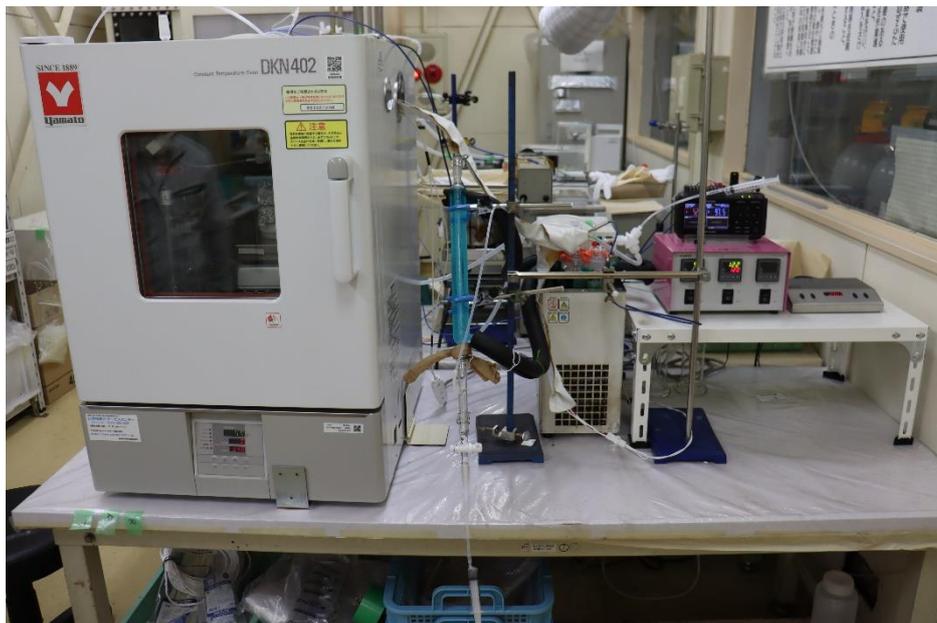


図 2.4 装置外観（ガス捕集部）

2.2.2.3. 試験方法

試験に先立ち、溶液試料の調製に用いる濃縮模擬廃液を作成するための濃縮操作を実施した。濃縮模擬廃液は模擬廃液を加熱により水分を蒸発させることで作成し、その後に金属イオン濃度と硝酸濃度を測定した。この濃縮操作は基本的に試験と同様の図 2.1 の装置を用いるが、フィルタは設置せず、加熱容器は市販の（仕切りのない）500mL セパラブルフラ

スコ（内径φ85mm）を用いた。一度に500 mLの模擬廃液を加熱濃縮する操作を複数回実施して必要な量の濃縮模擬廃液を作成した。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、目的の溶液試料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、模擬廃液中の濃度が十分高く、測定用試料の調製時に沈殿しないと想定され、測定しやすい（分析において感度が十分良くて他の元素の干渉が大きくない）と考えられたためである。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大きく変わらなかった。

調製した溶液試料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℃となるように冷却した。恒温器110℃とマットヒーターを用いて溶液試料を昇温した。恒温器の設定温度は溶液の沸点よりやや高い値とすることを目標とし、それぞれR6-Ru1,2で105℃程度、R6-Ru3,4で110℃程度、R6-Ru5,6で115～120℃程度に設定した。液温が目標温度付近に達したら添加側と測定側へそれぞれ約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、NaNO₂水溶液の代わりに超純水を添加し、溶液試料が濃縮されないようにした。液温が安定したらR6-Ru2,4,6では超純水からNaNO₂水溶液の添加に切り替え、NO₂⁻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NO₂⁻濃度を維持するために、各試験で硝酸水溶液およびNaNO₂水溶液の濃度条件を設定している。NaNO₂水溶液を添加する試験（R6-Ru2,4,6）においては、それぞれ0～30（R6-Ru6は0～50）minと30～120（R6-Ru6は50～140）minの間に添加するNaNO₂水溶液の濃度を変えている。これは、0～30minまたは0～50minの間でNO₂⁻濃度が低い状態から目的のNO₂⁻濃度に増加させるためである。そのため、各試験においてはNO₂⁻濃度まで上げる時間を除いて90minの間、目的のNO₂⁻濃度における揮発性Ruの移行を確認している。以下、各試験において目的のNO₂⁻濃度における揮発性Ruの移行を確認した90minの間をRu測定区間とよぶ。

Ru測定区間において、溶液試料（約0.5～1 mL/回）と凝縮液のサンプリングを10minごとに実施した。Ru測定区間以外でも基本的に10minごとのサンプリングを実施するが、R6-Ru6では10, 30minのサンプリングを実施していない（R6-Ru2,4とサンプリング回数が同じになるように設定）。溶液試料は金属イオン、硝酸、NO₂⁻濃度の測定を、凝縮液は重量と硝酸濃度を測定した。また、サンプリングした溶液試料のうち、0.1 mLを速やかに分取して5.9 mLの2 mol/L NaOH水溶液と混合した。これは、NO₂⁻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NO₂⁻濃度の減少を防ぐためである。ここで、溶液試料を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、NO₂⁻濃度測定用のサンプル試料とした。

表 2.3 硝酸および NaNO₂ 水溶液の添加条件

試験 No.	添加水溶液の濃度 [mol/L]		添加液量 [mL/min]	
	硝酸	NaNO ₂	硝酸	NaNO ₂
R6-Ru1	0.2	添加なし (超純水)	0.7	0.3
R6-Ru2	0.2	0~30min : 0.97 30~120min : 0.19		
R6-Ru3	1	添加なし (超純水)	0.8	
R6-Ru4	3.4	0~30min : 1.9 30~120min : 0.24		
R6-Ru5	6	添加なし (超純水)		
R6-Ru6	13.1	0~50min : 6.6 50~140min : 3.9	0.5	

2.2.2.4. 分析方法

(1) 亜硝酸イオン濃度測定

NO₂⁻濃度の定量方法は、JIS 規格のナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (JIS K 0102 2013 43) に準ずる方法で実施した。サンプル試料中の NO₂⁻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 または UV-1800) 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 NexION 1000) 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、溶液試料中の Zr 濃度についても同様に測定した。

(3) 硝酸濃度測定

溶液試料の硝酸濃度の測定のため、自動滴定装置を使用し、サンプル試料中の酸濃度を測定した。測定の際、緩衝剤としてシュウ酸アンモニウムを用いた。このためサンプル試料中の Zr が錯体を形成し、Zr 濃度の 2 倍分酸濃度が低下する²⁻⁹⁾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 NO₂⁻濃度を差し引き、溶液試料中の硝酸濃度とした。

2.2.3. 結果と考察

(1) 溶液試料の加熱条件

各試験の溶液試料の温度履歴を図 2.5 に示す。R6-Ru6 では値にぶれが見られものの、どの試験においても液温はおおよそ一定であることを確認した。

各凝縮液のサンプリングから計算した凝縮液への水分移行速度を図 2.6 に示す。ここで、凝縮液の密度は、金属濃度が低いことから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 1~40% (約 0.16~7.9 mol/L) におけるデータ²⁻¹⁰⁾の近似直線の式から計算した。図 2.6 に示した凝縮液量は片側 (測定側) のみの値である。もう片側 (添加側) へ移行した水分量については、添加側にはコンデンサーを設置していないため、ガス吸収瓶に移行した液量から加熱密度を計算した。ただし、凝縮液とは異なり、ガス吸収瓶は試験中でのサンプリングがないため、試験全体での移行量 (試験前後の重量の差から計算) のみ測定している。試験開始前において、空気による換気を開始すると気相の換気により水分の蒸発量が増えることから、試験開始までに液温等を安定させるため、ある程度時間がかかり (試験毎に異なるが、5~20min 程度)、その間にも水分が移行する。試験開始までに移行する水分によって移行水分量が過大評価となるため、補正を行うことで、試験中における添加側のガス吸収瓶までの移行水分量 V_{cor}' を計算した。補正の計算では、式(2-1)に示す測定側の水分移行における試験開始までに移行した凝縮液の液量 V_{pri} に対する試験中の凝縮液の合計量 V_{sum} の比 r_{cor} が、添加側の試験開始までに移行した水分量に対する試験中に移行した水分量の比と同じであると仮定した (R6-Ru6 では試験開始までの凝縮液重量 V_{pri} のデータが欠落していたため、試験全体で水分の移行速度が一定であると仮定し、試験開始までの9min 分の移行水分量を計算して V_{pri} の代わりに使用した)。そのため、添加側のガス吸収瓶への総移行水分量 V_{sum}' に対して、試験中における水分移行量 V_{cor}' を式(2-2)のように計算した。

各試験における溶液試料の液温と加熱密度を表 2.4 に示す。また、あわせて表 2.4 に既存の 2 試験 (H30 年度 1.3-base, 1.3-0.02)²⁻³⁾についても同様に記す。この既存の試験では溶液条件は R6-Ru1,2 と同程度で加熱条件が異なる条件における試験である。R6-Ru1~6 における加熱密度はおおよそ 250 W/L で、既存の試験 (約 500 W/L) の半分程度の加熱密度であった。

$$r_{cor} = \frac{V_{pri} \text{ (試験開始までの凝縮液量)}}{V_{sum} \text{ (試験中における凝縮液の液量の合計)}} \quad (2-1)$$

$$V_{cor}' = V_{sum}' \times \frac{1}{1 + r_{cor}} \quad (2-2)$$

表 2.4 各試験における液温と加熱密度

試験 No.	液温 [°C]	加熱密度[W/L]		
		合計	凝縮液	ガス吸収瓶 (添加側)
R6-Ru1	103.0	232	110	121
R6-Ru2	103.5	254	123	131
R6-Ru3	106.7	278	140	138
R6-Ru4	106.5	248	129	119
R6-Ru5	114.2	254	121	133
R6-Ru6	115.1	207	73	134
H30 年度 1.3-base	102.4	535 ※1	- ※1	- ※1
H30 年度 1.3-0.02	102.4	508 ※1	- ※1	- ※1

※1： H30 年度では溶液試料中の Cs の濃度変化から移行した水分量を計算しているため、加熱密度は合計のみ。

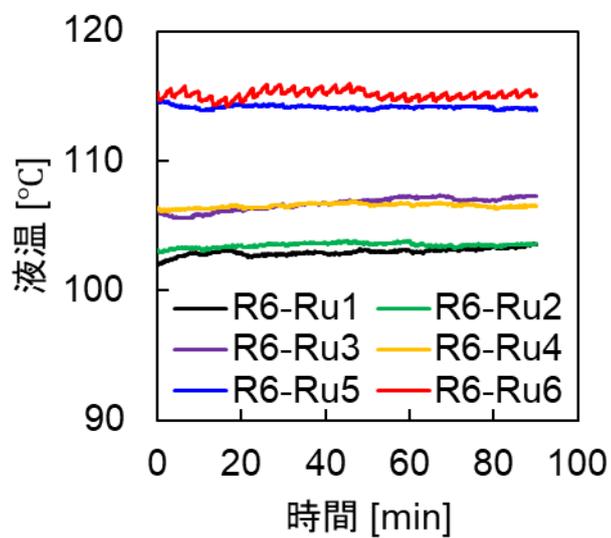


図 2.5 溶液試料の温度履歴

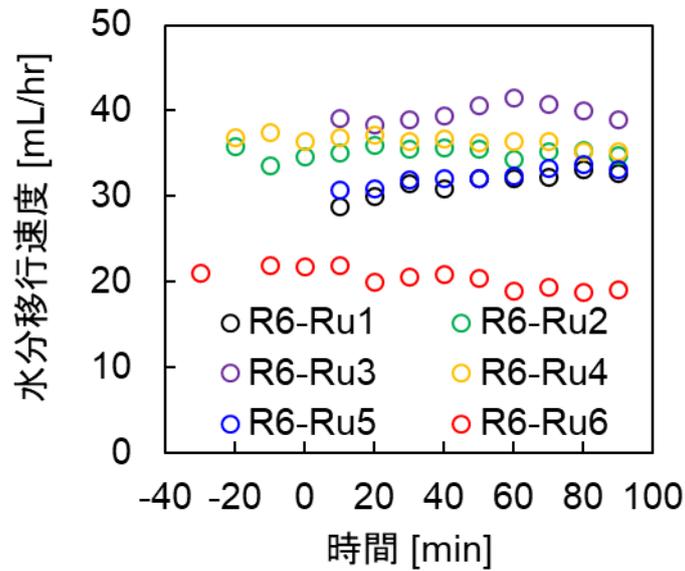


図 2.6 凝縮液への水分移行速度

(2) 溶液試料中の硝酸および亜硝酸イオン濃度の経時変化

溶液試料中の硝酸および NO_2^- 濃度について、R6-Ru1~6 の測定結果を図 2.7~2.9 に示す。ここで、Ru 測定区間の開始時点をも 0min と示している。図 2.7 には表 2.4 にも示した、既存の 2 試験 (H30 年度 1.3-base, 1.3-0.02) をあわせて示す。2.2.2.1 で記載した通り、R6-Ru6 は濃縮倍率 3 倍の溶液試料で、現状の装置で可能な限り NO_2^- 濃度を高くした試験である。表 2.3 に示したように、他の試験 (R6-Ru2,4) に比べて高濃度の NaNO_2 水溶液を添加しているものの、 NO_2^- 濃度は比較的低い。硝酸と反応して NO_x として放出される割合が高いと考えられ、気液表面積を小さくして NO_x の移行を小さくする等、装置体系に変更を加えないとこれ以上の NO_2^- 濃度を維持できないと考えられた。

R6-Ru1~6 における溶液試料中の Ru、Cs 濃度を図 2.10 に示す。金属濃度が一定にならないのは、溶液試料の液量の変化に加えてサンプリングによる溶液試料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、Ru 測定区間におけるその変化は 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。

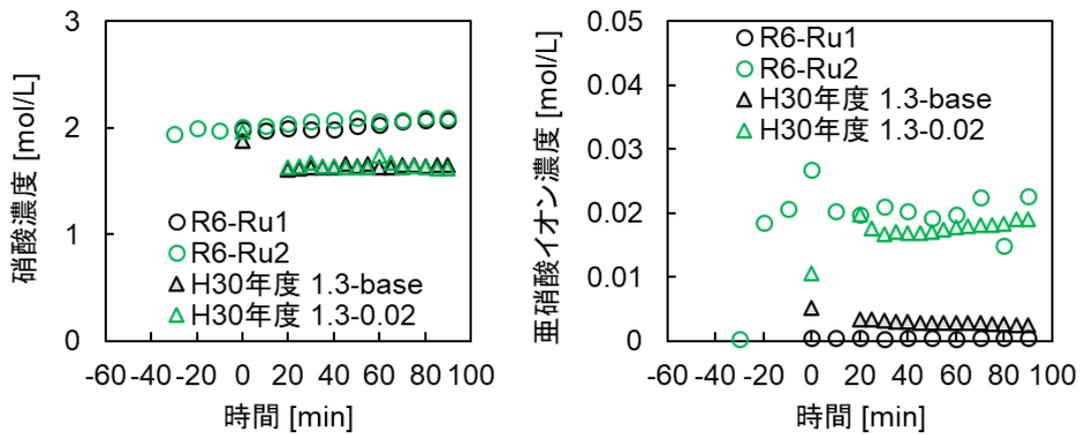


図 2.7 溶液試料中の硝酸、亜硝酸イオン濃度 (R6-Ru1,2 と既存の試験)

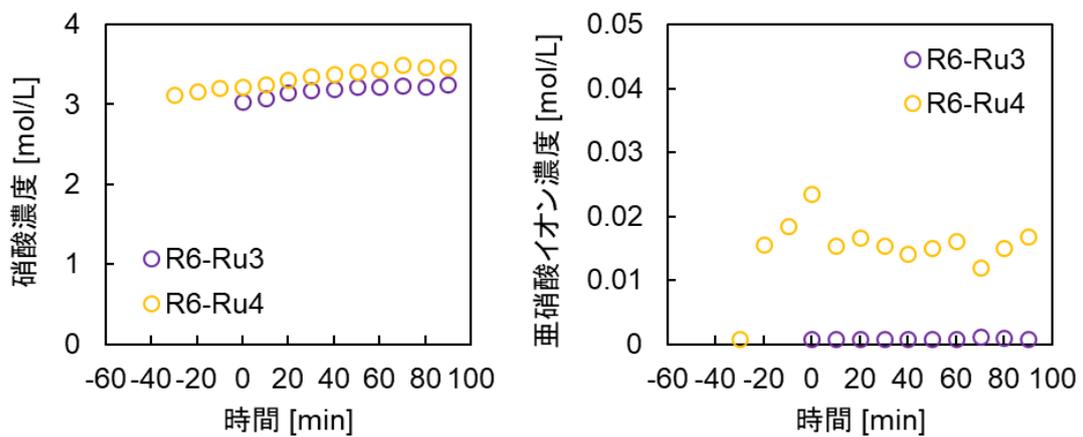


図 2.8 溶液試料中の硝酸、亜硝酸イオン濃度 (R6-Ru3,4)

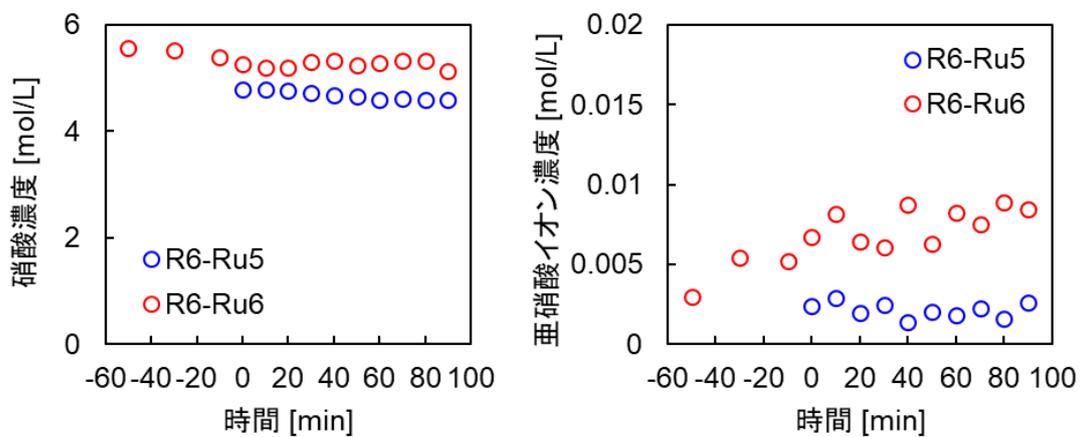


図 2.9 溶液試料中の硝酸、亜硝酸イオン濃度 (R6-Ru5,6)

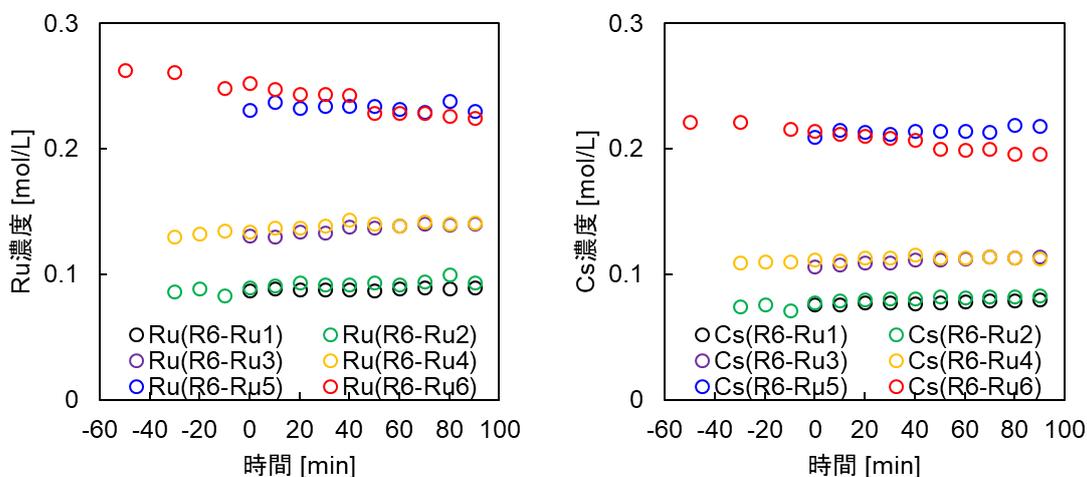


図 2.10 溶液試料中の Ru、Cs 濃度 (R6-Ru1~6)

(3) 凝縮液への揮発性 Ru の移行量

図 2.11~13 に凝縮液への Ru 積算移行量を示す。時間 0min は Ru 計測区間の開始時点であり、この時点における Ru 積算移行量を 0 とし、各凝縮液サンプルへ移行した Ru 量を積算することで計算した。なお、各試験において Cs の有意な移行は見られなかった。また、コンデンサー下流のガス吸収液への Ru の有意な移行は確認できず、凝縮液中においてほぼ全量の Ru を捕集できていると考えられた。

濃縮 1 倍 (R6-Ru1,2) では凝縮液への Ru の移行が確認されなかった。この 2 試験と加熱条件の異なる既存の 2 試験 (H30 年度 1.3-base,1.3-0.02) について、凝縮液 (または回収液) への Ru 移行量とフィルタで回収された Ru,Cs 量を比較のため表 2.5 に示す。濃縮割合が 1 倍の試験 (R6-Ru1,2) では凝縮液への揮発性 Ru の移行が見られなかった。NaNO₂ の添加の有無で有意な揮発性 Ru の移行量の差が見られなかったことから、NO₂⁻の揮発性 Ru への抑制効果への影響を確認することはできなかった。R6-Ru1,2 におけるフィルタに移行した Ru と Cs の量を比較すると、絶対量としては小さいものの Ru の方が高い測定値が得られている。また、放出された Ru 量は 9 乗オーダーであり、H30 年度 1.3-base,1.3-0.02 で確認された Ru の移行量より 1 桁小さい値となった。これらのことから、R6-Ru1,2 で揮発性 Ru が発生していたとしても、その発生量は非常に小さく、フィルタで捕集されて凝縮液まで Ru が移行しなかったことが原因と考えられた。加熱密度の違いによる Ru 発生量に差が生じる可能性が考えられたが、令和 3 年度²⁻⁵⁾および令和 5 年度²⁻⁷⁾に実施した濃縮割合が 2 倍の NaNO₂ を添加しない試験では、加熱密度の大小でほぼ同じ揮発性 Ru の放出傾向であった。揮発性 Ru 放出および NO₂ による揮発性 Ru 移行抑制に対して加熱密度が及ぼす影響について把握することが次の課題として考えられた。

濃縮 1.5 倍 (R6-Ru3,4) では、既存の試験と同様に、NO₂⁻による揮発性 Ru 移行抑制の

効果を確認できた。

濃縮3倍 (R6-Ru5,6) では、60min 以降で揮発性 Ru の移行量に差があることから、NO₂⁻による揮発性 Ru の放出抑制効果と思われる傾向があるように見られたものの、約 40min まではほぼ同じ Ru の放出量であることから、明確に NO₂⁻による Ru の気相移行抑制効果を確認することはできなかった。図 2.9 で示した通り、R6-Ru5 での NO₂⁻濃度が約 0.003 mol/L に対し、R6-Ru6 の NO₂⁻濃度が約 0.008 mol/L であり、NO₂⁻濃度に大きな差が無いことが NO₂⁻の効果が明確に見られなかった一因と考えられた。また、単純な NO₂⁻濃度のみで結果を説明できないことから、NO₂⁻により金属イオンの価数が変化 (還元) して揮発性 Ru が発生 (酸化) しづらい環境となった等の共存する金属イオンが影響している可能性が考えられた。原因の特定については今後の課題である。

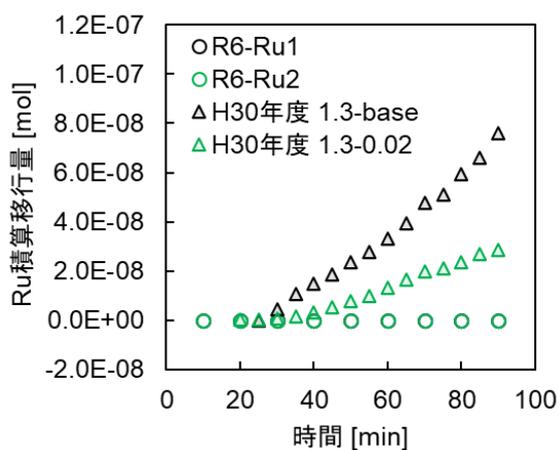


図 2.11 凝縮液に移行した Ru の積算量 (R6-Ru1,2 と既存の試験)

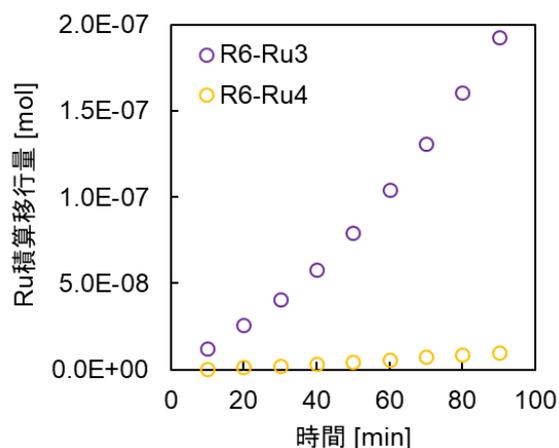


図 2.12 凝縮液に移行した Ru の積算量 (R6-Ru3,4)

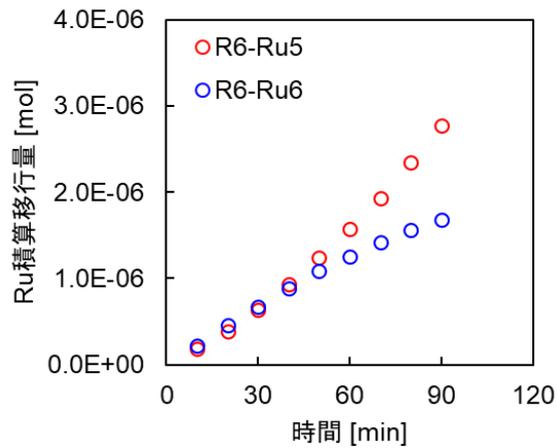


図 2.13 凝縮液に移行した Ru の積算量 (R6-Ru5,6)

表 2.5 移行した Ru, Cs 量と加熱密度 (R6-Ru1,2)

試験 No.	凝縮液 (回収液)	フィルタ		加熱密度
	Ru [mol]	Ru [mol]	Cs [mol]	
R6-Ru1	0 ^{※1}	2.9×10^{-9}	5.8×10^{-10}	237 W/L
R6-Ru2	0 ^{※1}	2.0×10^{-9}	8.1×10^{-10}	264 W/L
H30 年度 1.3-base	7.6×10^{-8}	1.2×10^{-8}	7.7×10^{-9}	535 W/L
H30 年度 1.3-0.02	2.9×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.5×10^{-8}	508 W/L

※1： 計算上で負の値 (-10 乗オーダーで誤差と考えられる) となるため 0 と記載。

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 5 年度に実施した NO₂⁻減少に関する試験²⁻⁷⁾では、模擬廃液中での NO₂⁻濃度の減少につ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た。その結果、温度が高くなることで NO₂⁻濃度の減少速度が大きくなる傾向が見られること、沸騰による NO₂⁻減少への影響は見られないことを確認した。試験結果において、NO₂⁻濃度の減少が添加直後では早いのにに対し、しばらく (30min 程度) 経過してからは遅くなる傾向が見られ、これには金属イオンの影響があるように思われた。しかし、金属イオンが NO₂⁻濃度の減少に対してどのような影響があるのかについて知見が不足していた。

そのため、金属イオン濃度 (濃縮割合で表す) をパラメータとして、純粋な硝酸水溶液 (濃縮割合 0 倍) と金属イオンを含む硝酸水溶液を用いて令和 5 年度と同様の NO₂⁻濃度の減少

速度の測定を実施することで、金属イオンの有無による NO₂⁻濃度の減少への影響を確認することを試みる。

2.3.2. 試験

2.3.2.1. 試験条件

表 2.6 に試験条件を示す。NO₂⁻濃度の減少速度に対する金属イオンの影響を確認するため、硝酸濃度が 2 mol/L で、金属イオンの濃縮割合をパラメータとした試料を用いて試験を実施した。濃縮割合 0 倍は純粋な硝酸水溶液で、濃縮割合 1 倍は模擬廃液に相当する。表 2.6 中の NO₂⁻初期濃度は、NaNO₂ を添加した後に NO₂⁻濃度の減少がないとして計算した値である。R6-De4~6 は初期に添加する NaNO₂ 添加量（濃度で表す）が NO₂⁻濃度の減少へ影響を及ぼすかを確認するため、R6-De1~3 に対して添加 NaNO₂ 濃度をパラメータとした試験である。また、R6-De7 は攪拌速度を変化させたことによる NO₂⁻濃度減少への影響の有無を見るため、R6-De8 は温度の違いによる NO₂⁻濃度への影響を見るため、R6-De3 に対してそれぞれ攪拌速度または温度（加熱）条件を変えた試験である。

表 2.6 試験条件一覧（R6-De1~8）（硝酸濃度：2mol/L）

試験 No.	金属イオンの濃縮割合	添加 NaNO ₂ 濃度* 1	目標とする加熱条件	攪拌速度
R6-De1	0 倍	0.4 mol/L	沸騰しない程度に、沸点近くまで加熱 (約 103°C)	200 rpm
R6-De2	0.1 倍			
R6-De3	1 倍			
R6-De4	0 倍	0.8 mol/L		
R6-De5	0.1 倍			
R6-De6	1 倍			
R6-De7	1 倍	0.4 mol/L	90°C	400 rpm
R6-De8	1 倍		200 rpm	

※1：添加直後に反応による減少がない場合の計算値

2.3.2.2. 試験装置

図 2.14 に試験装置の概略図を示す。試験装置は 2.2.1.2.項に記載した試験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い、発生したガス等をコンデンサーを用いて回収する（フィルタを設けないため飛沫も含まれる）。加熱容器には図 2.15 に示した令和 5 年度に使用したものよりも径の小さいセパラブルフラスコ（内径φ 39.6 mm）を使用している。これは、気液表面積を小さくすることで、より少ない溶液試料で加熱密度を小さくするためである。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 NaNO₂ 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。

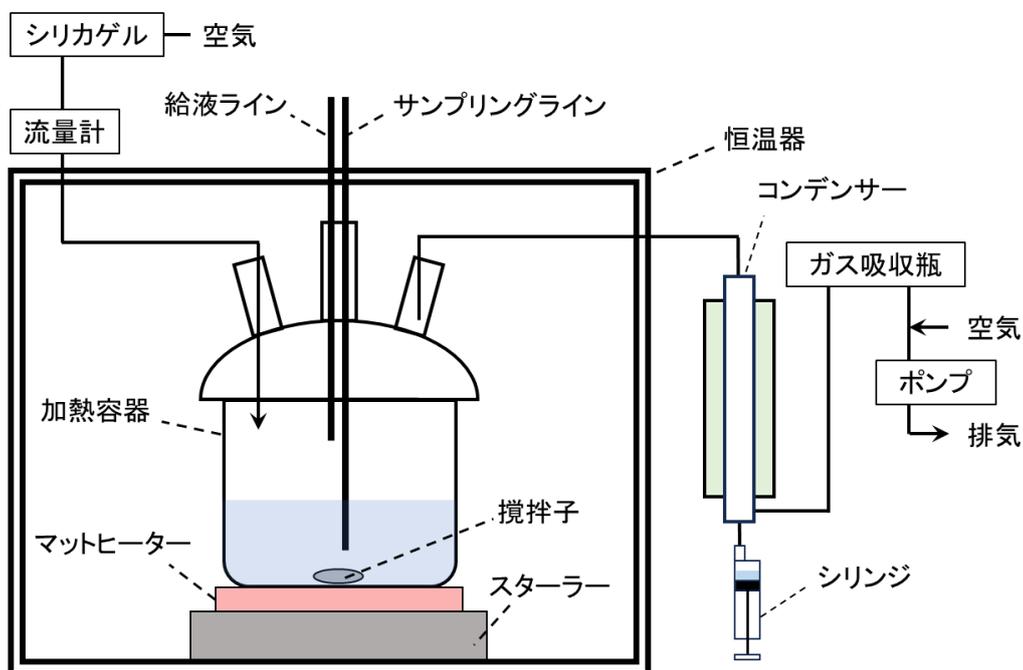


図 2.14 試験装置の概略図



図 2.15 使用した加熱容器（セパブルフラスコ）の外観

2.3.2.3. 試験方法

溶液試料を入れた加熱容器を恒温器内に設置した後スターラーによる攪拌を開始し、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 R6-De8 で 95℃、その他で約 105℃とした。液温が目標温度付近に達したら、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。ここで、試験中において凝縮液へ移行した液量から、溶液試料へ添加する溶液量を表 2.7 に記載した給液速度の範囲で調整しつつ試験を実施しており、試験中に

添加した合計量を液量に示している。液温が安定したら NaNO_2 水溶液を加え、 NO_2^- 濃度の経時変化の測定を開始した。本試験では NaNO_2 水溶液を加えた時点を時間 0min としている。ここで、 NaNO_2 水溶液を加えることで、目的の金属イオン、硝酸条件を満たす溶液試料約 60mL となるように添加前の溶液を調製している。目標の NaNO_2 濃度が 0.4 mol/L の試験 (R6-De1~3,7,8) では 4 mol/L の NaNO_2 水溶液を 6 mL、目標の NaNO_2 濃度が 0.8 mol/L の試験 (R6-De4~6) では 6 mol/L の NaNO_2 水溶液を 8 mL 添加した。

溶液試料 (約 0.5~1 mL/回) と凝縮液のサンプリングを添加直後 (操作時間があるため、添加から 1.5~2.5min 程度)、15min、30~240min で各 30min ごとにおいて実施した。溶液試料は金属イオン、硝酸、 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。

表 2.7 各試験の溶液添加条件 (硝酸および超純水の連続添加)

試験 No.	硝酸			超純水	
	濃度 [mol/L]	給液速度 [mL/min]	液量 [mL]	給液速度 [mL/min]	液量 [mL]
R6-De1	0.1	0.40~0.50	118.5	(添加なし)	
R6-De2	0.2	0.25	62.0	0.15~0.25	54.2
R6-De3			61.5	0.20~0.25	53.9
R6-De4			61.3	0.17~0.22	41.8
R6-De5			61.5	0.18~0.20	46.1
R6-De6			61.5	0.13~0.20	37.1
R6-De7			61.3	0.21~0.23	54.5
R6-De8	0.1	0.10~0.14	33.8	(添加なし)	

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_2^- 、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 2.16 に溶液試料の温度履歴を、図 2.17 に溶液試料からの蒸気発生速度を、図 2.18 に溶液試料中の硝酸濃度を、図 2.19、2.20 にそれぞれ溶液試料中の Ru、Cs 濃度を、表 2.8 に各試験における平均液温および加熱密度を示す。 NaNO_2 溶液を添加後、室温の溶液が混合することによる温度の低下が発生するため、表 2.8 の平均液温および加熱密度は 15min 以降の値 (加熱密度は 30min 以降の凝縮液の液量) から計算した (ただし、R6-De6 におい

ては記録の不備により 100.35min までの液温のデータが得られなかった)。各試験で液温、水分の移行速度、硝酸濃度、金属イオン (Ru,Cs) 濃度がほぼ一定の条件であったことが確認できた。なお、時間 2min あたりに実施した溶液試料の 1 点目のサンプリングの時間は、R6-De1~3,7,8 では約 1.5min、R6-De4~6 では約 2.5min であり、試験毎にやや異なっている。これは、NaNO₂ 溶液を添加することで局所的に NO₂⁻濃度が高くなり、硝酸との反応で大量の NO_x が発生することから、添加が早すぎると加熱容器内で圧力が高くなる恐れがあり、試験開始時における NaNO₂ 溶液の添加をある程度時間をかけて行う必要があったためである。

図 2.21~23 に各試験で得られた NO₂⁻濃度の経時変化を濃縮倍率ごとに示す。R6-De4 における 90min の測定値では NO₂⁻濃度が 0 (BG と同じ) と測定され、対数グラフ上に表示できないため図では省略した。R6-De1~3 の NO₂⁻濃度の推移から、金属イオン濃度が高いほど NO₂⁻濃度の減少が遅い傾向が見られた。ただし、R6-De1 では加熱容器の入口配管部の配管の接続が緩み、そこから空気が流入したため空気の流速が測定できなかった。他条件と気相の換気条件が異なっている可能性がある。また、R6-De4~6 でも R6-De1~3 と同様の傾向が見られた。R6-De3,7 の比較から、攪拌速度が NO₂⁻濃度の減少速度へ及ぼす影響は小さいと考えられた。R6-De3,8 の比較から、令和 5 年度の傾向と同様に、加熱 (液温) が小さい (低い) と NO₂⁻濃度の減少速度が小さくなることが確認された。硝酸水溶液 (R6-De1,4) では他の試験に比べて NO₂⁻濃度が急速に減少する傾向がみられたものの、2 試験で NO₂⁻濃度の減少の速さが異なっているように見られた。一因として、硝酸と NO₂⁻との反応が速く、NO₂⁻濃度の減少は NO_x の放出による寄与が大きいと考えられるため、加熱容器内気相の換気が NO₂⁻濃度の減少速度に影響している可能性が考えられた。

R6-De4~6 では初期の NO₂⁻濃度を高くするため、他の試験 (De1~3,7,8) と比べて高濃度の NaNO₂ 水溶液を添加している。しかし、R6-De4~6 での添加直後の NO₂⁻濃度は他の試験 (De1~3,7,8) と同程度であり、大きな差が見られなかった。R6-De4~6 では、添加した NaNO₂ のより多くが添加直後に硝酸と反応して NO_x として放出されていることが考えられた。この一因として、添加直後の NO₂⁻と硝酸との反応がより速くなることが考えられた。また、添加後に目標とする硝酸濃度になるように条件設定している (NaNO₂ 溶液添加による希釈に加え、NO₂⁻が硝酸との反応で減少すると想定される) ため、添加前の硝酸濃度が高いことが影響した可能性もある。その他、R6-De1,4 での NO₂⁻濃度の減少傾向が異なる原因の特定については今後の課題である。

各試験において、30min 以降では片対数グラフで NO₂⁻濃度が直線的に減少する傾向が見られた。NaNO₂ 溶液を添加してすぐ (約 30min まで) では、高濃度の NO₂⁻を加えたことで主に硝酸との反応が速いのに対し、30min 以降では金属の影響を受けた状態 (例えば、金属と NO₂⁻が反応して価数の低い金属イオンとなる、または、亜硝酸塩を生成する等で硝酸と NO₂⁻との反応を遅延させている等) で NO₂⁻濃度が平衡に近づくように変化していると考えられた。このため、NO₂⁻濃度の減少速度として、30min 以降の NO₂⁻濃度に最小二乗

法フィッティングを適用し、減少速度を表すことを試みた。フィッティングは NO₂⁻濃度を y、時間を x とした式(2-3)に対して実施した。ただし、R6-De1,4 は途中で NO₂⁻濃度がほぼないと考えられる程度に減少するため、R6-De1 では 120min まで (4 点)、R6-De4 では 60min まで (2 点) に対して最小二乗法フィッティングを適用した。その結果を表 2.9 に示す。

$$\ln(y) = ax + b \quad (2-3)$$

令和 5 年度の『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』における試験と『実廃液中での亜硝酸減少挙動の評価』における試験での必要な加熱密度の違い (ほぼ同じ気液表面積で、試料の液量が異なる) から、液深が沸騰に必要な加熱密度に大きな影響を及ぼすことが定性的に確認されていた。沸騰に必要な加熱密度が気液表面積に比例するならば、今回の条件 (加熱容器の内径 φ 39.6mm で液量 60mL) で期待される必要な加熱密度は約 (200 [W/L] × 12.3/56.7 [cm²/cm²] × 180/60 [mL/mL] =) 130 W/L であった。令和 5 年度の『実廃液中での亜硝酸減少挙動の評価』における試験における溶液試料 100mL の沸騰に必要な加熱密度 400 W/L 必要だったのに対しては小さくなっているものの、期待される加熱密度の 2 倍程度の加熱が必要な結果となった。これについて原因の特定については今後の課題である。

表 2.8 各試験の加熱条件一覧

試験 No.	平均液温 [°C]	加熱密度 [W/L]
R6-De1	100.7	296
R6-De2	102.5	296
R6-De3	103.6	294
R6-De4	102.3	263
R6-De5	102.4 ※1	268
R6-De6	103.6	245
R6-De7	103.7	295
R6-De8	90.0	88

※1：記録の不備により一部データ抜け。100.4min 経過以降の値から計算。

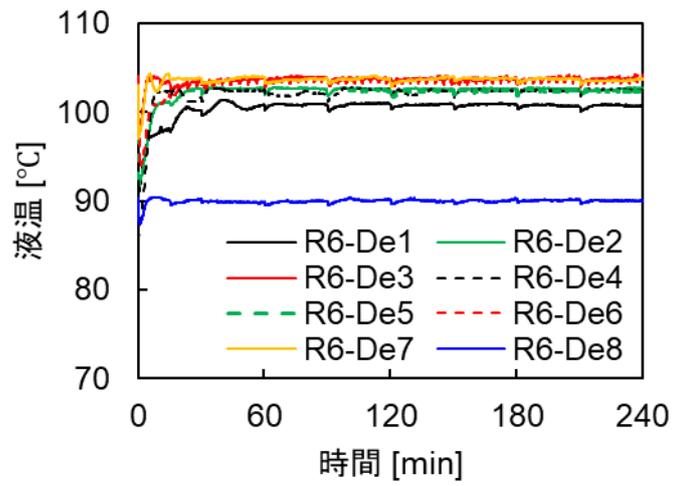


図 2.16 溶液試料の温度履歴

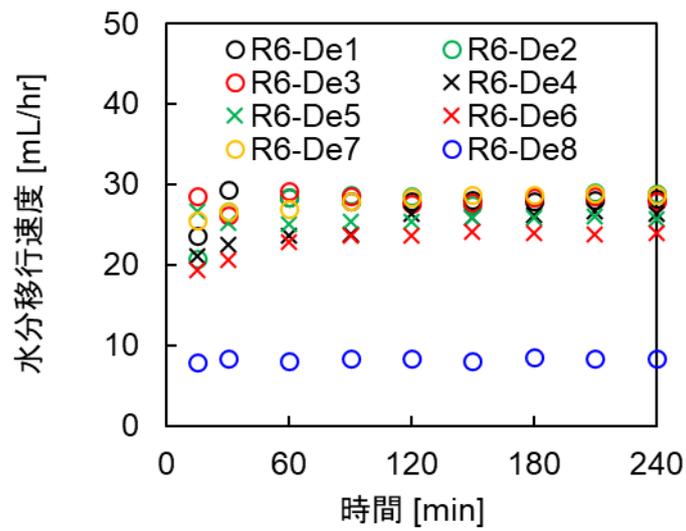


図 2.17 溶液試料からの蒸気発生速度

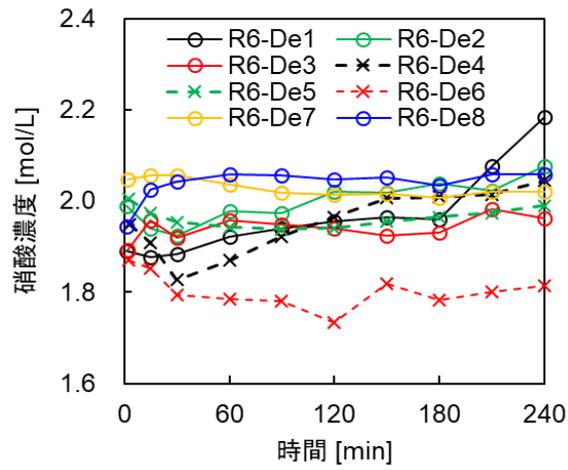


図 2.18 溶液試料中の硝酸濃度

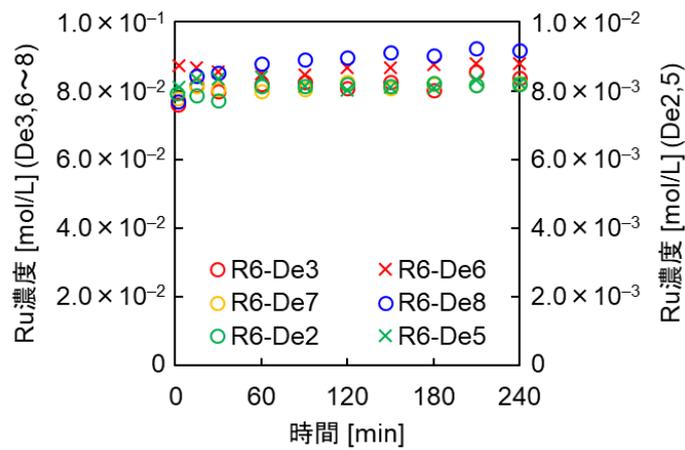


図 2.19 溶液試料中の Ru 濃度

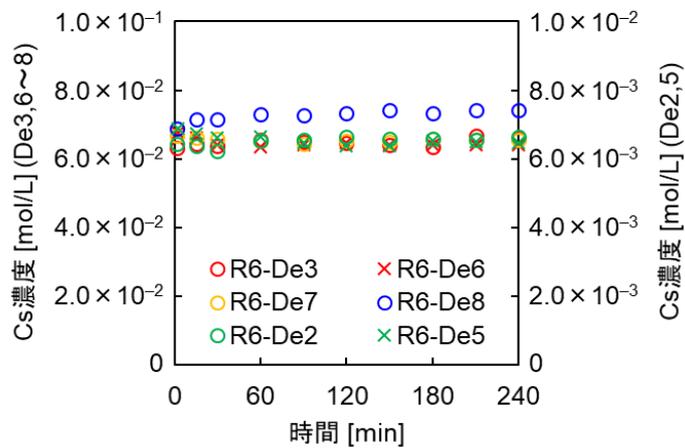


図 2.20 溶液試料中の Cs 濃度

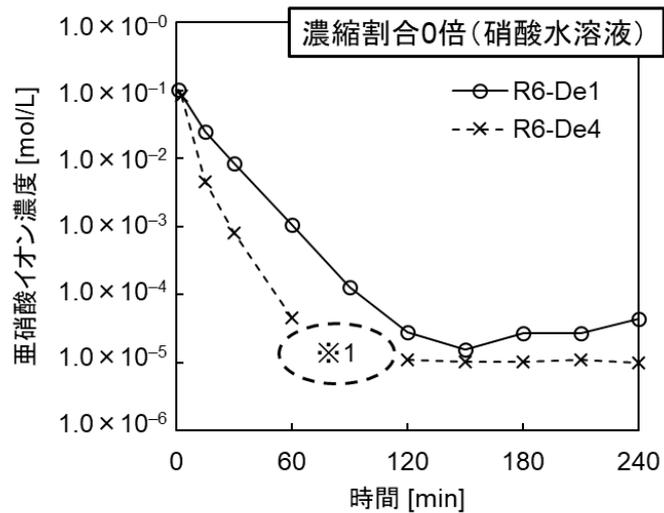


図 2.21 溶液試料中の亜硝酸イオン濃度 (R6-De1,4)

※1： R6-De4 における 90min の測定値は 0 となり、対数グラフ上で表示できない

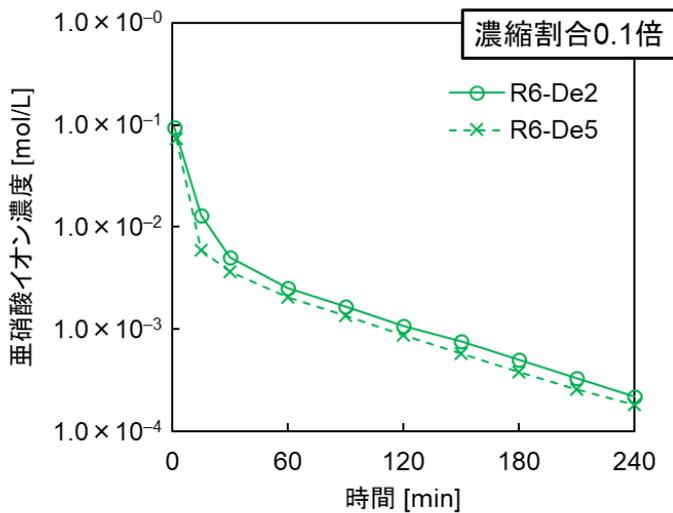


図 2.22 溶液試料中の亜硝酸イオン濃度 (R6-De2,5)

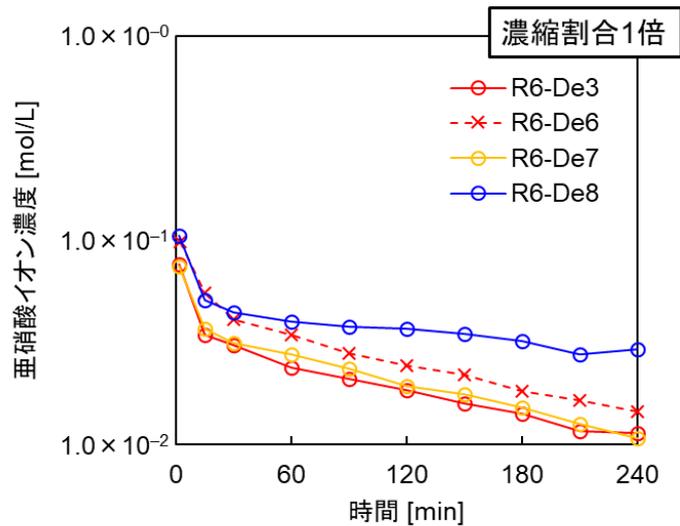


図 2.23 溶液試料中の亜硝酸イオン濃度 (R6-De3,6~8)

表 2.9 各試験の最小二乗法フィッティングの結果

試験 No.	試験条件	傾き a	切片 b
R6-De1	金属 0 倍、NaNO ₂ : 0.4	-0.064	-2.9
R6-De2	金属 0.1 倍、NaNO ₂ : 0.4	-0.014	-5.0
R6-De3	金属 1 倍、NaNO ₂ : 0.4	-0.005	-3.4
R6-De4	金属 0 倍、NaNO ₂ : 0.8	-0.096	-4.2
R6-De5	金属 0.1 倍、NaNO ₂ : 0.8	-0.014	-5.3
R6-De6	金属 1 倍、NaNO ₂ : 0.8	-0.005	-3.1
R6-De7	R6-De3 を基に攪拌速度 up	-0.005	-3.3
R6-De8	R6-De3 を基に液温 90°C	-0.002	-3.1

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 5 年度に実施した Cr 線量計を用いた線量率測定²⁻⁷⁾において、2 hr 照射条件で 1.02 kGy/hr、6 hr 照射条件で 1.09 kGy/hr となる結果が得られ、この 2 つで若干差があるようにも見られた。この照射時間を変えることによる線量率の差について、調製や測定の誤差による差と考えられるものか、実施した試験方法としてこのような結果が得られるものなのかを確認するため、照射時間をパラメータとした Cr 線量計を用いた線量率測定を再度実施することとした。

2.4.2. 試験

2.4.2.1. 試験条件

令和5年度と同様に、照射試料としてCr線量計（1.0 mmol/L $K_2Cr_2O_7$ を含む 0.4 mol/L H_2SO_4 水溶液）を調製し、照射時間をそれぞれ 2, 4, 6 hr とした試験を実施した。

2.4.2.2. 試験装置

図2.24に示す、JAEAが保有しているCo-60ガンマ線照射装置を用いて照射を実施した。図2.24中の試料容器内がガンマ線の照射される対象となる。

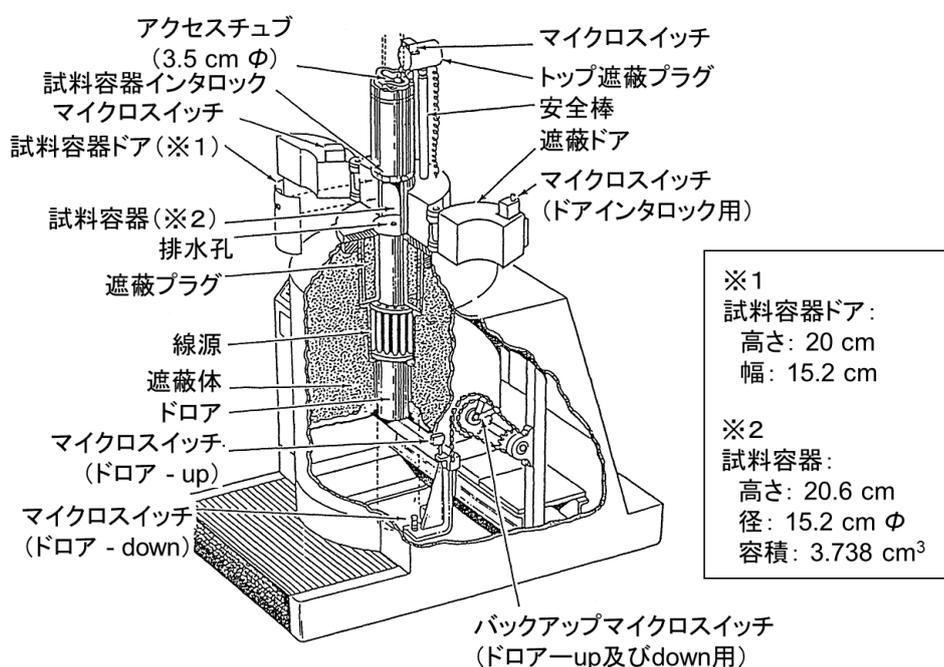


図 2.24 Co-60 ガンマ線照射装置の概略図

2.4.2.3. 試験方法

照射試料 10 mL をガラスバイアルに添加し、図 2.25 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。これにより各試験間において、位置による線量率の違いが可能な限り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、照射試料を 8 本同時に照射した。

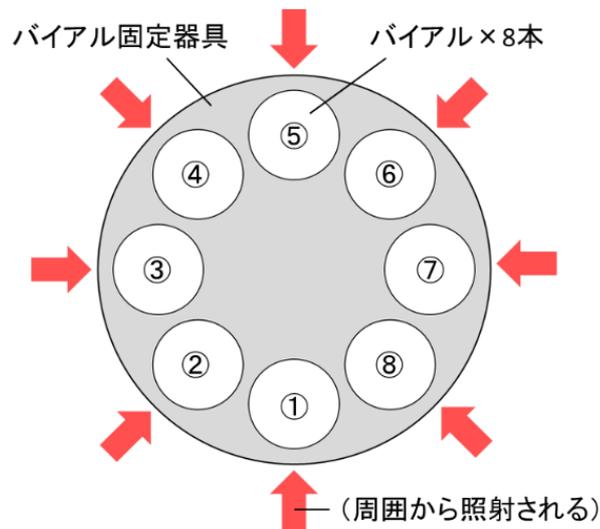


図 2.25 照射体系の概略（上から見た図）

2.4.2.4. 分析方法

(1) 吸収線量率測定

照射前後の Cr 線量計の 350 nm における吸光度を UV-vis（島津製作所製、UV-2450 または UV-1800）により測定した。使用した Cr 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、未照射試料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、20°C における 0.4 mol/L H₂SO₄ 中の二クロム酸の照射による減少 G 値が 0.413 個/100eV²⁻¹¹⁾を適用することで吸収線量率を求めた。

2.4.3. 結果と考察

表 2.10、2.11 に測定した線量率を示す。表 2.10、2.11 の位置は図 2.25 に示す位置に対応しており、令和 5 年度と同様に位置による線量率の違いは明確に見られなかった。各位置における線量率の平均値をその試験における線量率として採用した。

図 2.26 に測定した線量率の推移を示す。図 2.26 には令和 6 年度のデータ以外に令和 4、5 年度に実施した Cr 線量計の測定値結果についてもあわせて示している。また、図 2.26 の計算値は令和 4 年度に測定した値を基にして Co-60 の減衰（半減期 5.27 年）を計算したものである。計算値と測定値に大きな違いはなく、各年度での測定値が矛盾しないことを確認した。

令和 6 年度の測定では 2, 4, 6 hr 照射で用いる Cr 線量計は一括で調製した、同じものを使用している。それに対し、令和 5 年度に測定では 2, 6 hr 照射でそれぞれ別々に Cr 線量計を調製しており、調製における誤差により差が生じた可能性が考えられた。その他の要因として、測定試料の調製や、測定による誤差も考えられた。

本測定および分析方法における線量率のばらつきについて検討するため、測定による誤

差が吸光度に比例すると仮定し、分析による誤差の概算評価を行う。今回の測定で照射後のCr線量計の吸光度は、2, 4, 6 hrの試験においてそれぞれ照射前の約0.92倍, 0.85倍, 0.78倍となり、照射前後で値として大きな差が無いことから、誤差を同様に表せると仮定しても概算が可能と考えた。照射前後のCr線量計の吸光度をそれぞれ誤差を含めて $\lambda_0 \pm \sigma_{\lambda_0}$ 、 $\lambda \pm \sigma_{\lambda}$ と表し、この誤差 σ_{λ_0} 、 σ_{λ} がそれぞれ正規分布に従うと仮定する。 λ_0 、 λ に対して定数 n を用いて $\sigma_{\lambda_0} = n\lambda_0$ 、 $\sigma_{\lambda} = n\lambda$ のように表すと、Cr線量計の照射前の吸光度に対する照射後の吸光度の比は、誤差伝播の計算から以下のように表される。

$$\frac{\lambda \pm \sigma_{\lambda}}{\lambda_0 \pm \sigma_{\lambda_0}} = \frac{\lambda}{\lambda_0} \pm \sqrt{\left\{ \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \sigma_{\lambda} \right) \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial}{\partial \lambda_0} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \sigma_{\lambda_0} \right) \right\}^2} = \frac{\lambda \pm \sqrt{2} n \lambda}{\lambda_0}$$

線量率は二クロム酸濃度の減少量から計算しており、これは吸光度の減少分から計算する。照射後の吸光度に対する照射前の吸光度の比を x とすると、吸光度の減少分は誤差を含めて以下のように計算される。

$$1 - \frac{\lambda \pm \sigma_{\lambda}}{\lambda_0 \pm \sigma_{\lambda_0}} = \frac{\lambda_0 - \lambda \pm \sqrt{2} n \lambda}{\lambda_0} = 1 - x \pm \sqrt{2} n x$$

上記の $1 - x$ に当たる部分が線量率に相当し、 $\sqrt{2} n x$ 当たる部分が線量率の分析による誤差に相当する。分析による誤差の線量率に対する比は式(2-4)のように表せる。この x が上述した通り、約0.92、0.85、0.78となることから、吸光度の測定で誤差が1%ごとに吸光度のばらつきが2, 4, 6hr照射でそれぞれ16%、8%、5%程度生じると計算される。

$$\sqrt{2} n \frac{x}{1 - x} \tag{2-4}$$

簡略化した評価から、分析による誤差が線量率のばらつきに影響している可能性が考えられた。ただし、照射線量を大きく（照射線量を長く）して測定を実施することでばらつきは小さくなるのが期待できるものの、測定における誤差があることを含め、この測定方法では2~3%程度の誤差は生じることが想定された。

以上から、令和5年度において照射時間2hrと6hrの条件で吸収線量率に多少の差が見られたが、これは得られる線量率が照射時間により原理的に変わったのではなく、測定と分析による誤差によるものであると考えられた。

表 2.10 Cr 線量計での吸収線量率 1

位置 (図 2.25)	吸収線量率 [kGy/hr]		
	照射時間 2 hr (R6.6.20 照射)	照射時間 4 hr (R6.6.20 照射)	照射時間 6 hr (R6.7.11 照射)
①	0.916	0.912	0.908
②	0.903	0.933	0.907
③	0.924	0.916	0.927
④	0.919	0.918	0.934
⑤	0.916	0.914	0.933
⑥	0.937	0.907	0.915
⑦	0.919	0.905	0.902
⑧	0.908	0.902	0.903
平均値	0.918	0.914	0.916

表 2.11 Cr 線量計での吸収線量率 2

位置 (図 2.25)	吸収線量率 [kGy/hr]		
	照射時間 2 hr (R7.3.13 照射)	照射時間 4 hr (R7.3.13 照射)	照射時間 6 hr (R7.3.14 照射)
①	0.894	0.900	0.829
②	0.872	0.866	0.833
③	0.768	0.874	0.839
④	0.922	0.877	0.844
⑤	0.916	0.872	0.843
⑥	0.911	0.875	0.840
⑦	0.879	0.878	0.836
⑧	0.893	0.753	0.788
平均値	0.882	0.862	0.831

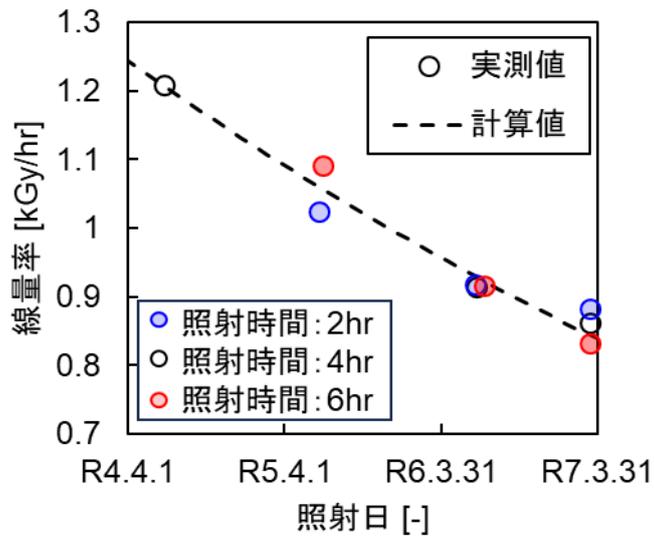


図 2.26 測定した照射線量率の推移

2.5. 本章の総括

本章において、令和 5 年度までの試験を踏まえ、 NO_2^- による Ru の気相移行抑制効果の確認および実廃液中での NO_2^- 濃度の挙動の把握の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。それぞれの節における実施内容および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】では、加熱密度を小さくした沸騰直前程度の条件において、 NO_2^- 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。

- ・ 1.5 倍濃縮の試験では NO_2^- による揮発性 Ru の抑制効果が確認できた。
- ・ 濃縮割合が 1 倍の試験では、 NO_2^- 濃度条件を変えた 2 条件ともに揮発性 Ru の移行が見られなかった。この試験の目的は、揮発性 Ru の移行が確認される条件に対して、 NO_2^- 濃度を変えることで Ru の揮発抑制効果を確認することであったが、いずれの条件でも揮発性 Ru の移行が見られなかったため、その目的を達成できなかった。
- ・ 濃縮 3 倍では明確な NO_2^- の効果を確認できなかった。 NO_2^- 濃度を十分に高く維持できなかったことが一因と考えられた。

【実廃液中での亜硝酸減少挙動の評価】では、 NO_2^- 濃度の挙動を把握するために必要なデータとして、金属イオン濃度の違いが NO_2^- 濃度の減少速度に及ぼす影響を確認する試験を実施した。

- ・ 金属イオンが含まれることにより、 NO_2^- 濃度の減少速度が遅くなる傾向が見られた。

- ・ 攪拌速度が NO₂⁻濃度の減少速度へ及ぼす影響は小さいと考えられた。
- ・ 令和 5 年度と同様に、温度が低いと NO₂⁻濃度の減少が遅くなる傾向が見られた。

【実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価】では、Cr 線量計を用いた線量率測定において照射時間により値が変わるかについて確認する試験を実施した。

- ・ 照射時間を 2, 4, 6 hr とした試験では、得られる線量率が原理的に変わることは無く、Cr 線量計や測定試料の調製による誤差や分析によるばらつきが原因として大きいと考えられた。

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) 日本原子力研究開発機構, 「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」 (2024).
- 2-8) 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).
- 2-9) 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).
- 2-10) 日本化学会, 「化学便覧 改訂 4 版 基礎編 II」, 丸善 (1993).
- 2-11) S. A. Kanakchi et al., "Radiation chemistry of the bichromate dosimetric system," Radiation Physics and Chemistry, **32** [3], p.541-544 (1988).
- 2-12) Hiroshi Kinuhata et al. "The behavior of radiolytically produced hydrogen in a high-level liquid waste tank of a reprocessing plant: hydrogen concentration in the

- ventilated tank air," Nuclear Technology, 189 [2], pp.122-132 (2015).
- 2-13) Hiroshi Kinuhata, et al., "Study on the Behavior of Radiolytically Produced Hydrogen in a High-Level Liquid Waste Tank of a Reprocessing Plant: Comparison between Actual and Simulated Solutions," Nuclear Technology 192 [2] p.155-159 (2015).

3. 様々な材料表面に対する硝酸および NO_x 雰囲気下での Ru の分解・沈着挙動の把握

3.1 緒言

蒸発乾固事故が発生すると、高レベル廃液中の水および硝酸の蒸発に伴い、RuO₄を含む気体状ルテニウム化合物が気相中に放出されると想定される。先行研究³⁻¹⁻³⁾では、NO_xが共存する300°C以下の温度条件を設定し、石英およびホウケイ酸ガラス容器を用いてRuO₄の分解挙動を評価した。その結果、室温付近ではRuO₄の分解速度は遅く、120~250°Cの温度領域においては、硝酸蒸気やNO_xがRuO₄を安定化し、気相中での分解を抑制することが示された。

先行研究では、Ruの移行経路となる材質がRuO₄の移行挙動に影響を及ぼすことが明らかとなった。特に、化学的な反応性が高い材料表面の場合はRuの壁面への沈着が促進される可能性が指摘された。さらに令和5年度の研究では、SUS材やペイント材等を対象として、硝酸蒸気やNO_xを含む気相条件におけるRuの沈着挙動を評価した結果、ホウケイ酸ガラスに比べ、SUS材やペイント材ではRuO₄の沈着速度が速いことが確認された。

蒸発乾固事故時に生成される硝酸蒸気（沸騰晩期における主たる共存ガス）やNO_x（乾固段階における主たる共存ガス）は、気相中でRuO₄を安定化する効果がある一方で、壁面材料がRuO₄の分解を促進するという、相反する作用も考えられる。本研究では、蒸発乾固事故で気体状のRuが接触する可能性のある各種壁面材料を対象に、Ruの沈着挙動を詳細に評価し、沈着速度および影響因子に関する基礎的なデータを取得することを目的とする。

3.2 試験

3.2.1 試験装置

試験装置として、Ru沈着試験装置を使用した（図3.1）³⁻³⁾。本装置は、Ru気相反応装置³⁻⁴⁾を元に製作されたもので、RuO₄および任意の組成を持つ硝酸含有水蒸気を安定的に発生させることが可能である。試験に使用するフローセルはホウケイ酸ガラス製であり、試験時の温度は恒温槽により一定に制御される。試験時には、フローセル内に試験片を設置し、RuO₄、硝酸蒸気、水蒸気、NO_xおよび空気を含む混合ガスを供給した。その後、バルブを操作して試験系を密閉し、UV-Vis分光分析を用いてセル内気相の吸収スペクトルを測定する。測定時には、UV光源からの光を、光ファイバーケーブルを通じて導入し、UVスペクトルの経時変化

を記録することで、 RuO_4 の減少速度を解析し、沈着挙動を評価した。

また、本装置では RuO_4 の供給速度を評価するため、ガス吸収瓶を用いた測定も行った。具体的には、セル内に RuO_4 を含む検体ガスを系が定常状態となるまで供給し、その後掃気ガスのみを供給することでセル内の RuO_4 をガス吸収瓶へ移行させ、吸収瓶内の Ru 濃度を測定することで Ru の供給量を評価した。一部の試験については、 Ru の沈着量を評価するために、試験終了後に試験片を回収し、ペルオキシ二硫酸カリウム/水酸化カリウム溶液を用いて溶出処理を行い、ICP-MS による定量分析を実施した。

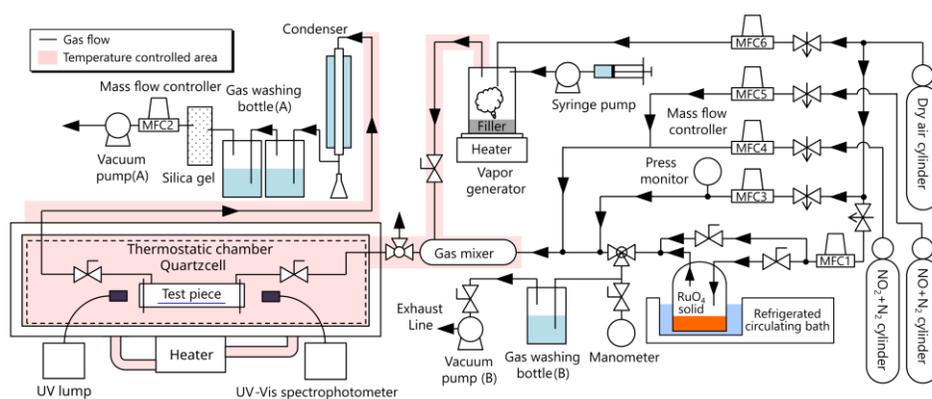


図 3.1 試験装置の概略図

3.2.2 試験条件

Ru の沈着挙動を評価するため、蒸発乾固事故に特有の気相条件を模擬した試験を実施した。事故時に想定される気相成分として、空気、水蒸気、 NO_x 、および硝酸蒸気を設定し、これらの組み合わせを試験条件とした(表 3.1)。硝酸蒸気は沸騰晩期におけるオフガスの組成を模擬し、 NO_x は乾固段階におけるオフガスの組成を模擬している。空気は対照試験という位置付けとした。

本試験では、硝酸含有水蒸気を中心とした条件を設定し、温度と気相組成 を主要なパラメータとして実験を行った。硝酸の化学当量については、先行研究³⁻⁴⁾で RuO_4 の分解が観測されなかった条件 (Ru に対し硝酸 100 当量) を基準とした。

試験に用いる材料検体は、実施設における Ru の移行経路に存在すると考えられるものを選

定し、以下の試験条件（表 3.1）に基づいて実施した。

表 3.1 Ru 沈着試験(R6)条件一覧

I.D.	材料検体	硝酸 (eq. vs Ru)	水蒸気 (eq. vs Ru)	NO (eq. vs Ru)	NO ₂ (eq. vs Ru)	温度 (°C)
Glass-HNO ₃ -130	ホウケイ酸ガラス	100	10,000	0	0	130
Glass-Air-25	ホウケイ酸ガラス	0	0	0	0	25
Glass-NO _x -130	ホウケイ酸ガラス	0	0	10	100	130
SUS304-HNO ₃ -130	SUS304	100	10,000	0	0	130
SUS304-Air-25	SUS304	0	0	0	0	25
SUS304-NO _x -130	SUS304	0	0	10	100	130
SUS304L-HNO ₃ -130	SUS304L	100	10,000	0	0	130
SUS304L-Air-25	SUS304L	0	0	0	0	25
SUS304L-NO _x -130	SUS304L	0	0	10	100	130
Paint-HNO ₃ -130	ペイント	100	10,000	0	0	130
Paint-Air-25	ペイント	0	0	0	0	25
Paint-NO _x -130	ペイント	0	0	10	100	130
RuO ₂ -HNO ₃ -130	RuO ₂	100	10,000	0	0	130
RuO ₂ -Air-25	RuO ₂	0	0	0	0	25
RuO ₂ -NO _x -130	RuO ₂	0	0	10	100	130
Cement-HNO ₃ -130	セメント	100	10,000	0	0	130
Cement -Air-25	セメント	0	0	0	0	25
Cement -NO _x -130	セメント	0	0	10	100	130

3.2.3 試験方法

試験片をフローセル内に設置（図 3.1）し、石英窓で密閉した後、以下の手順で試験を実施した。

1. 準備および平衡化

- 光学系の調整を行い、光軸を合わせた後、試験系の温度を設定し、恒温槽で安定させる。
- 恒温槽およびリボンヒーターなどの加熱部の温度が目標値に達したことを確認する。
- その後、 RuO_4 を含まない検体ガスを供給し、系の平衡状態を確立する。

2. RuO_4 の供給および測定

- 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 RuO_4 を 10 分間供給する。
- その後、 RuO_4 を含む検体ガスをセル内に供給し、UV 分光分析により気相の RuO_4 濃度を測定。
- 測定結果を基に、系が定常状態に達したことを確認した後、バルブ操作によりセルを密封する。

3. RuO_4 の沈着挙動の評価

- 密封後、UV スペクトルの経時変化を観測し、 RuO_4 の減少挙動（沈着挙動）を評価する。
- 測定終了後、再度 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 RuO_4 を 10 分間供給する。

4. 沈着 Ru の回収および分析

- 沈着 Ru の回収が可能な試験では、材料検体に付着した Ru をペルオキシ二硫酸カリウム/水酸化カリウム水溶液で抽出する。
- 抽出液を遠心分離およびメンブレンフィルタで前処理した後、ICP-MS を用いて沈着量を定量評価する。

3.2.4 試験データの解析方法

UV 分光分析で得られたスペクトルデータを基に、 RuO_4 の減少挙動を解析した。解析手順は以下の通りである。

1. RuO_4 の減少挙動の評価
 - 各試験条件下での UV スペクトルの経時変化を解析し、 RuO_4 の減少挙動を評価する。
 - NO_2 や HNO_3 による測定妨害が生じた場合は、スペクトル分離計算を用いて補正を行う。
2. Ru の沈着速度の算出
 - 材料検体の寸法および RuO_4 の供給量を基に、単位面積当たりの Ru 沈着速度 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) を算出する。
3. データの整理と比較
 - 後述の「2.3.1 モデル化手法」を用いてデータを整理し、各材料検体における Ru の沈着挙動を比較する。
 - 得られた沈着速度データを基に、実施設の移行経路で想定される各種材料の RuO_4 に対する反応性を相対評価する。

3.2.5 表面粗度の測定

金属表面への Ru の沈着について、表面の粗度が沈着に影響する可能性がある。本研究では、SUS304 および SUS304L の材料検体について、表面粗度の測定を行った。粗度計にはミットヨ製の現場用粗さ測定機(サーフテスト SJ-210 0.075mN)を用いた。

3.3 結果

3.3.1 ホウケイ酸ガラスを用いた試験

3.3.1.1 UV 分光分析の結果

Glass-Air-25 (空气中、25°C 条件)

Glass-Air-25 は、ホウケイ酸ガラス容器そのものを検体とし、乾燥空气中、温度 25 °C で実施した試験である。図 3.2 に吸収スペクトルの経時変化を、図 3.3 にスペクトル分離後の RuO_4 スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.4～図 3.11 に示す。本試験では NO_x 等は生成しない条件であるが、その他の外乱要因（窓材への RuO_2 の沈着など）の影響の有無を検証するために実施した。先行研究³⁻⁴から、 RuO_4 の分解は遅い条件と考えられたが、供給 RuO_4 のおよそ半分が 1 時間程度で分解した。これはガラス容器への沈着ではなく、パッキン材やバルブへの沈着が影響した可能性が考えられる。³⁻⁵ ワセリン等のシール材を使うことができないことから、先行研究³⁻⁴では、バルブを使用した場合には漏れにより結果が安定せず、溶断法の開発によって解決した。すなわち、アンプル管のように、ガラス配管を溶断することで、系の封入を行うことで、上述の外乱要因の影響を低減した。しかし本研究では、材料検体の交換に際して窓材を取り外す必要があり、意図的にこの課題を受け入れ、その影響の程度を評価した。

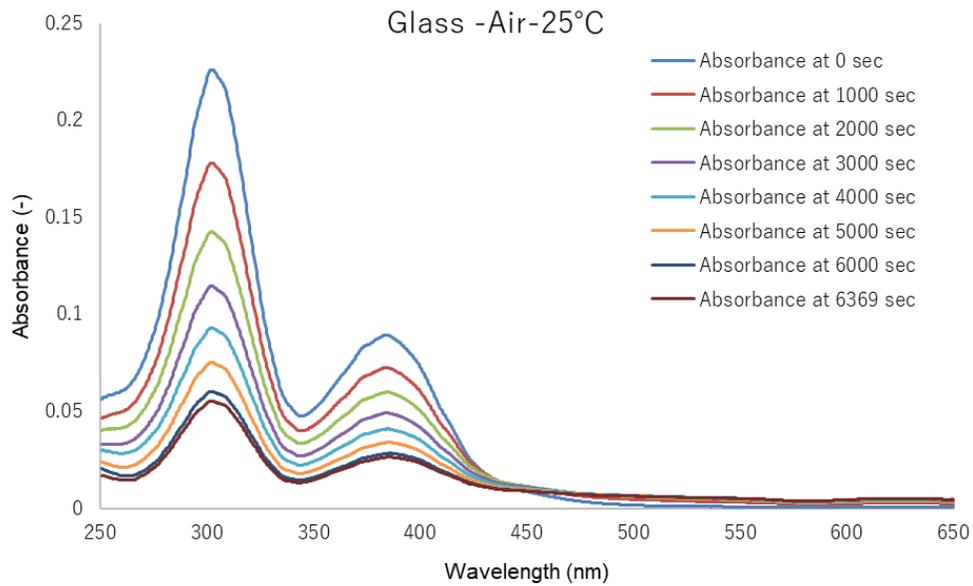


図 3.2 UV 吸収スペクトル経時変化(Glass-Air-25)

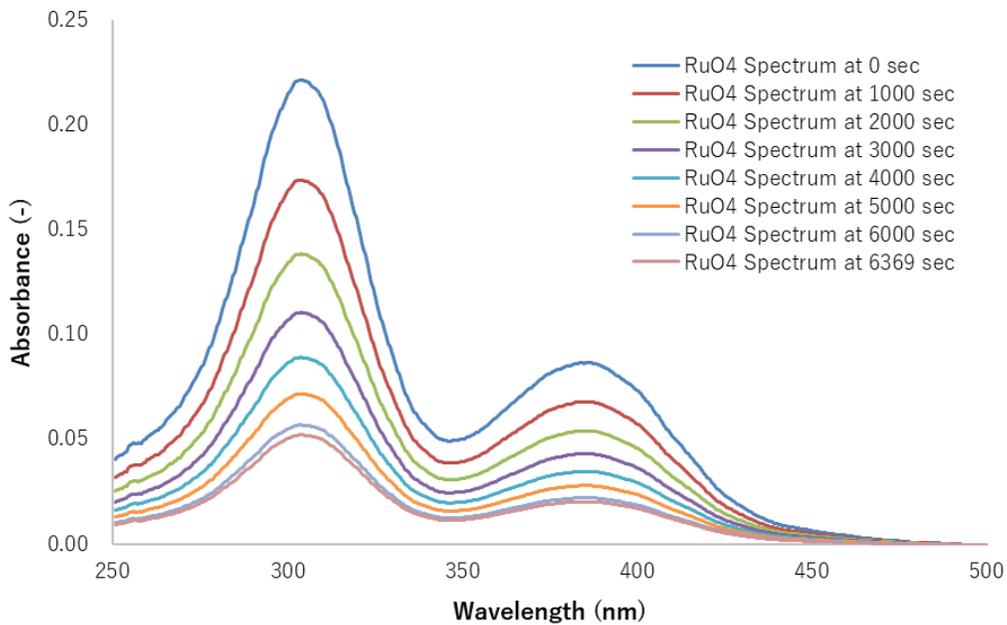


図 3.3 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Glass-Air-25)

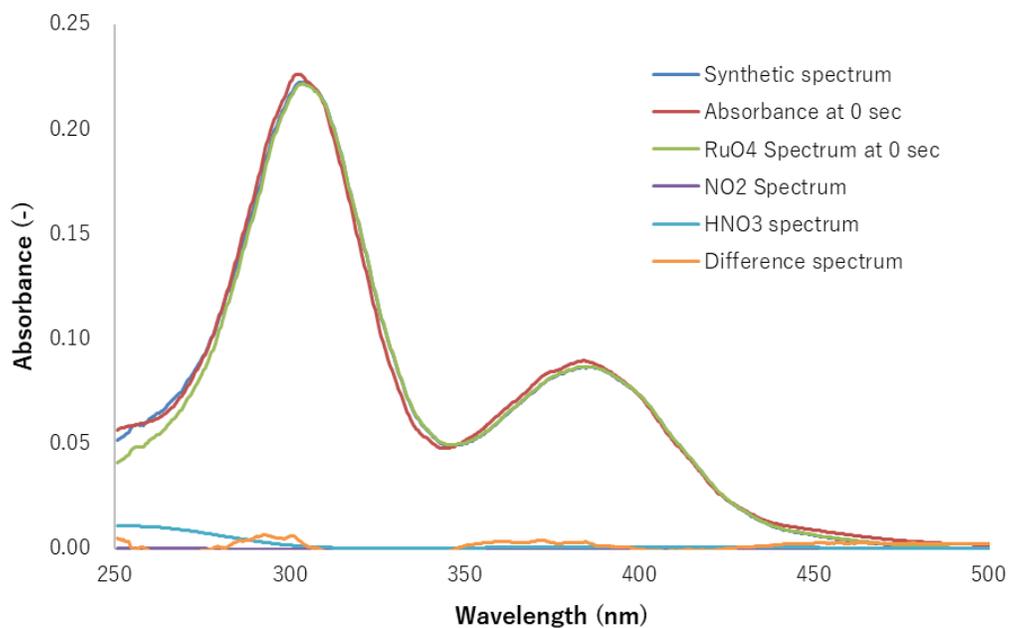


図 3.4 スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 0 sec)

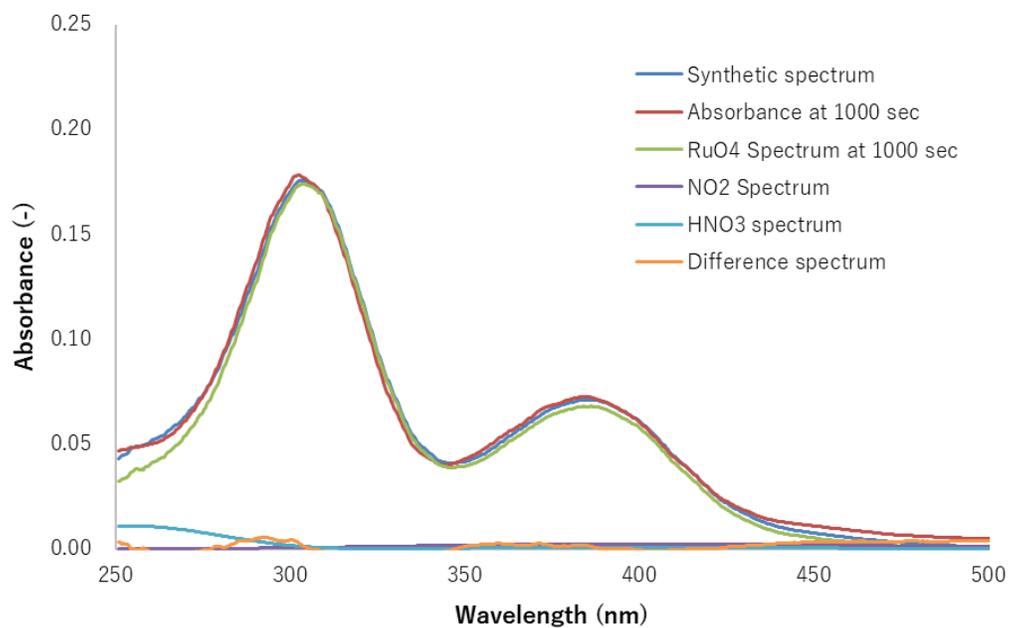


図 3.5 スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 1000 sec)

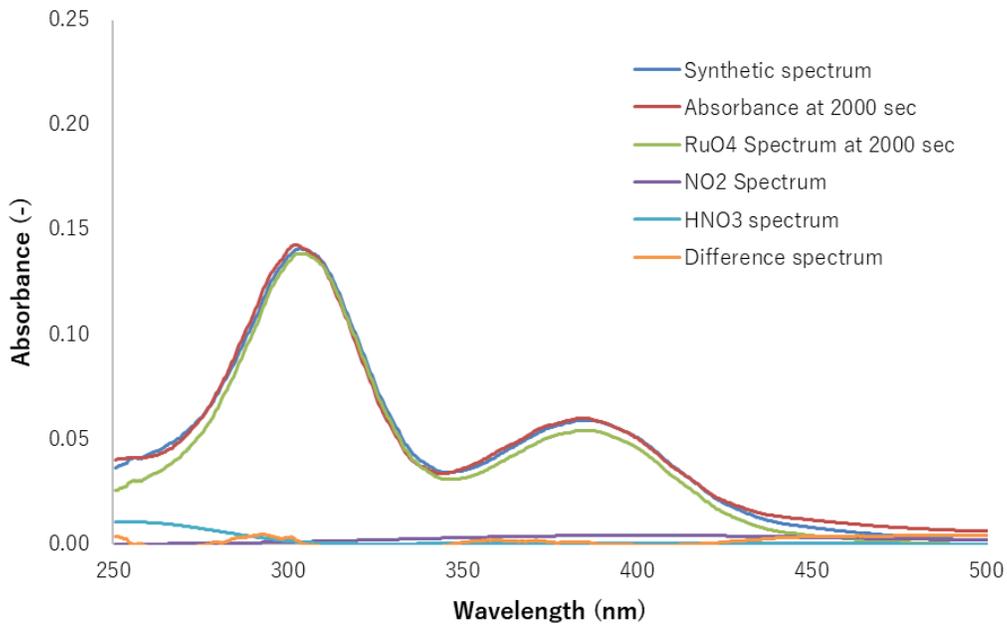


図 3.6 スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 2000 sec)

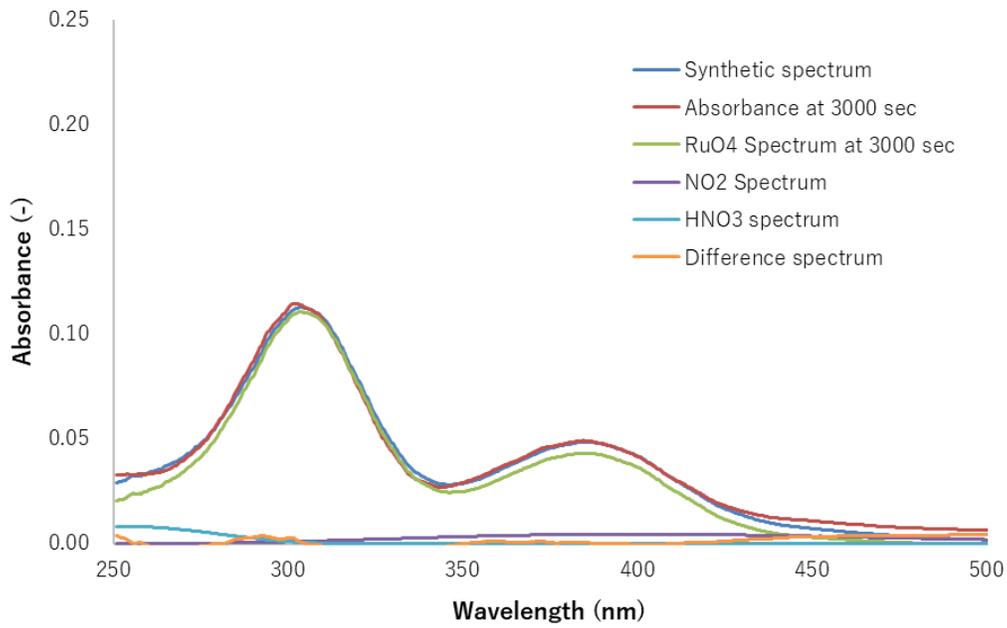


図 3.7 スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 3000 sec)

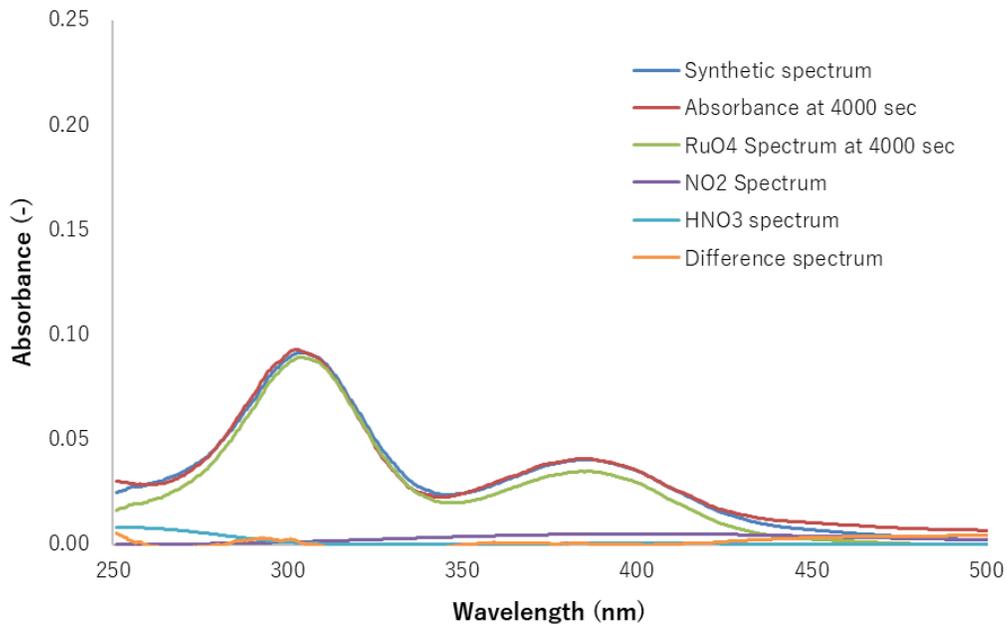


図 3.8 スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 4000 sec)

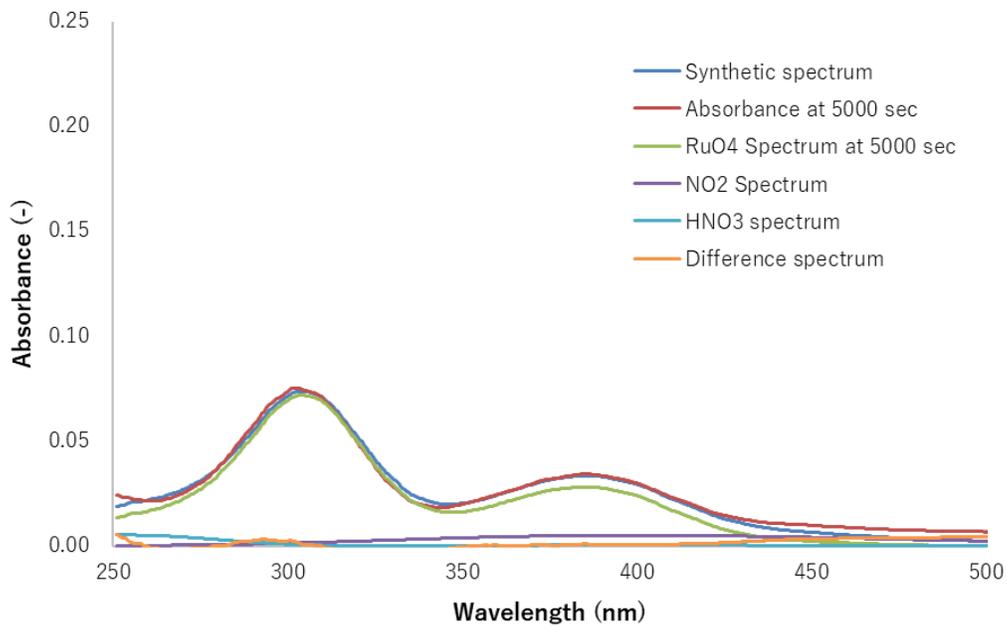


図 3.9 スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 5000 sec)

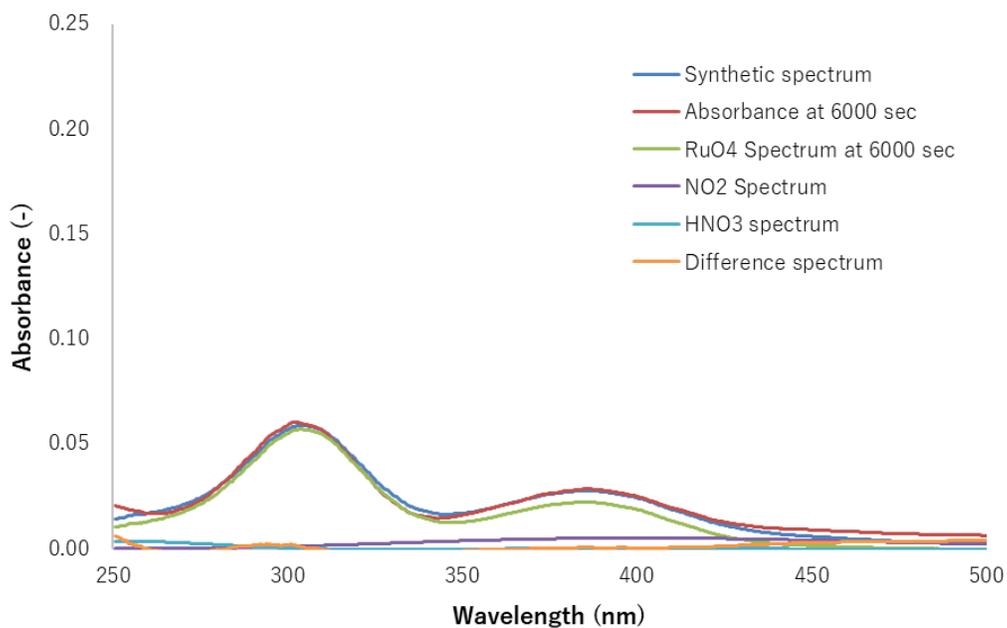


図 3.10 スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 6000 sec)

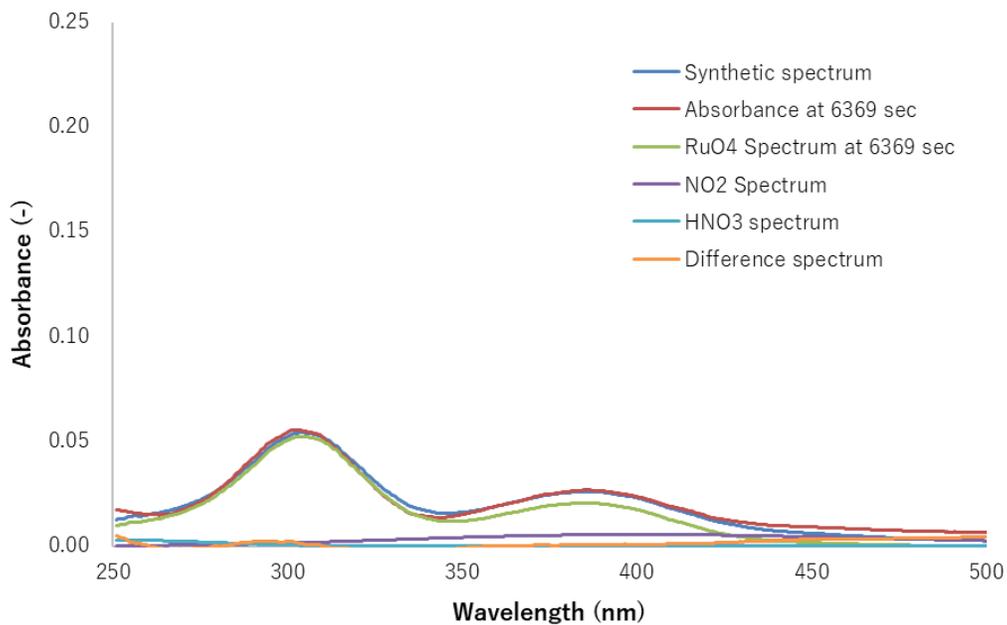


図 3.11 スペクトル分離結果 (Glass-Air-25, 6369 sec)

Glass-HNO₃-130 (硝酸蒸気共存、130 °C 条件)

Glass-HNO₃-130 は、ホウケイ酸ガラスを検体とし、硝酸蒸気共存下、温度 130 °C で実施した試験である。図 3.12 に吸収スペクトルの経時変化を、図 3.13 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.14～図 3.20 に示す。先行研究³⁻⁴⁾から、RuO₄ の分解は遅い条件と考えられたが、供給 RuO₄ のおよそ半分が 1 時間程度で分解した。これは Glass-Air-25 試験と同様に、ガラス容器への沈着ではなく、パッキン材やバルブへの沈着が影響した可能性が考えられる。

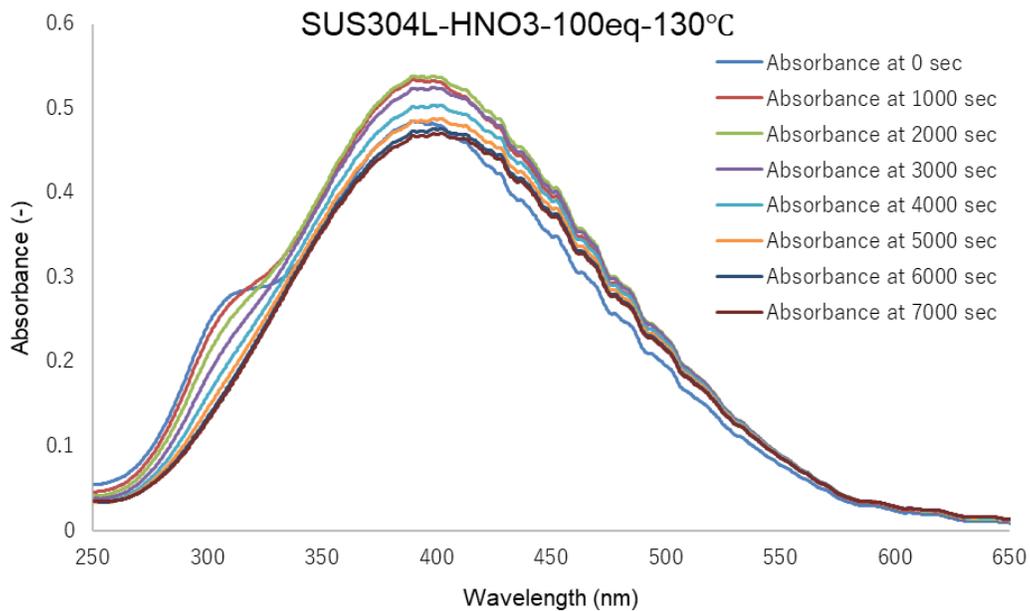


図 3.12 UV 吸収スペクトル経時変化 (Glass-HNO₃-130)

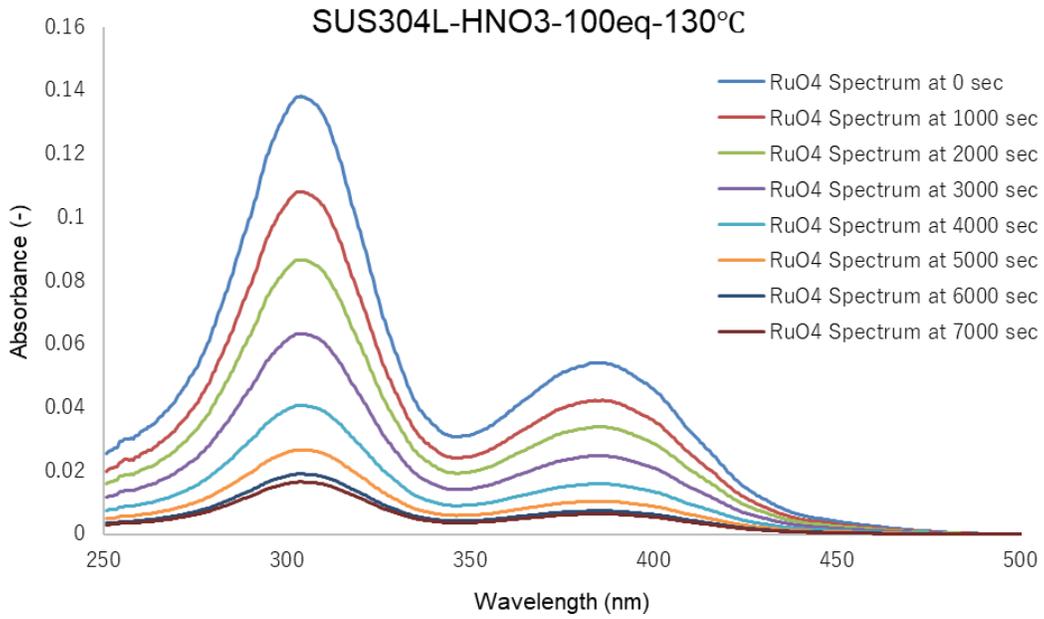


図 3.13 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Glass-HNO₃-130)

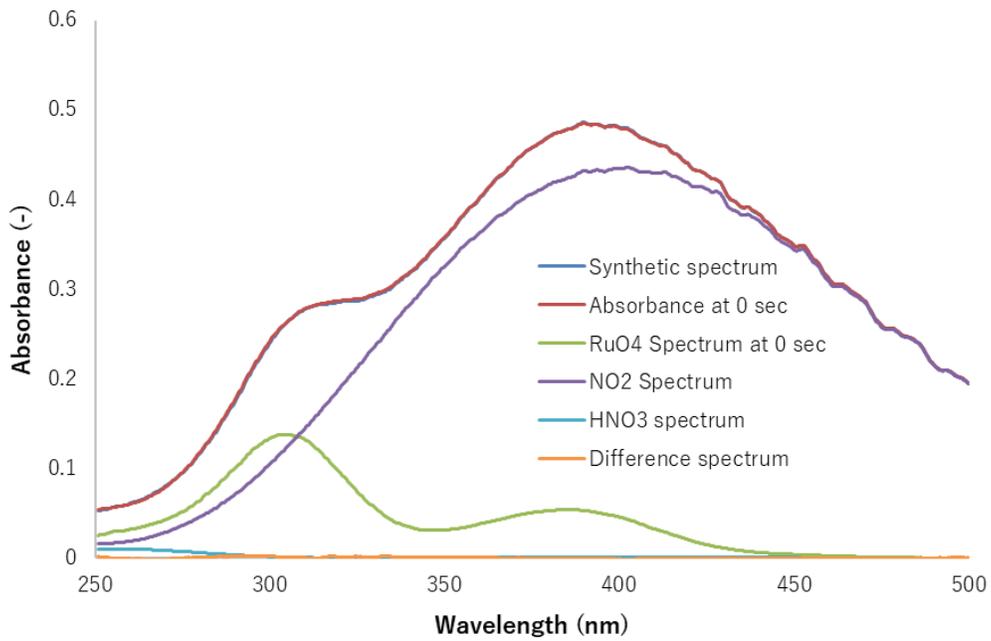


図 3.14 スペクトル分離結果 (Glass-HNO₃-130, 0 sec)

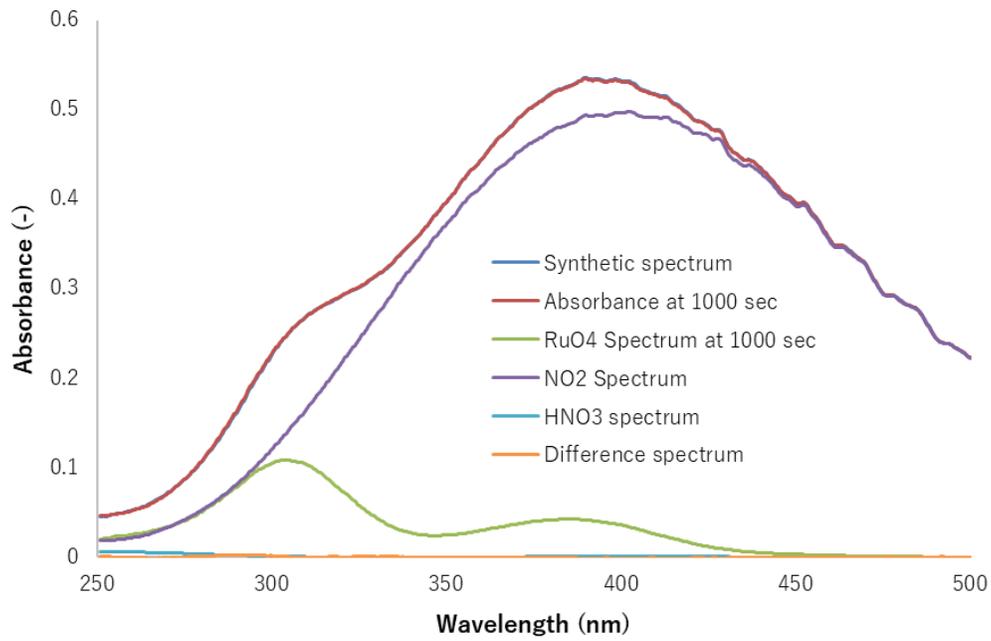


図 3.15 スペクトル分離結果 (Glass-HNO₃-130, 1000 sec)

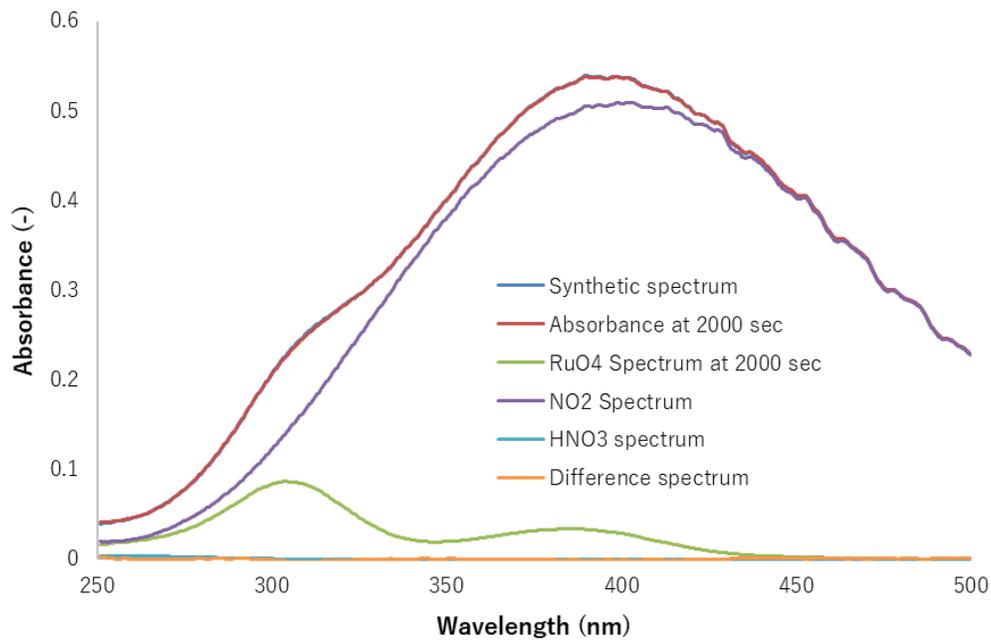


図 3.16 スペクトル分離結果 (Glass-HNO₃-130, 2000 sec)

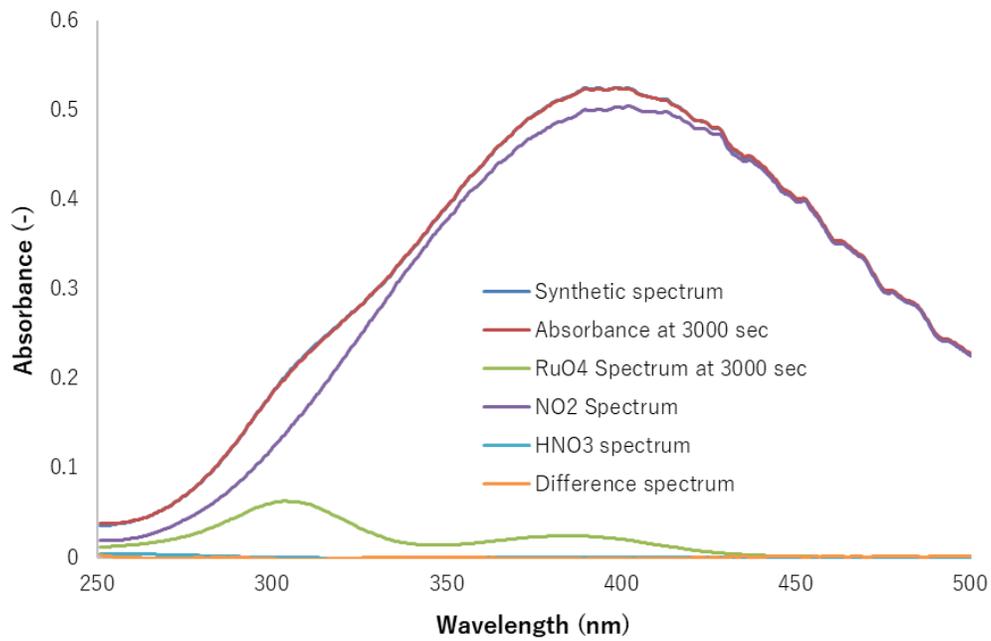


図 3.17 スペクトル分離結果 (Glass-HNO₃-130, 3000 sec)

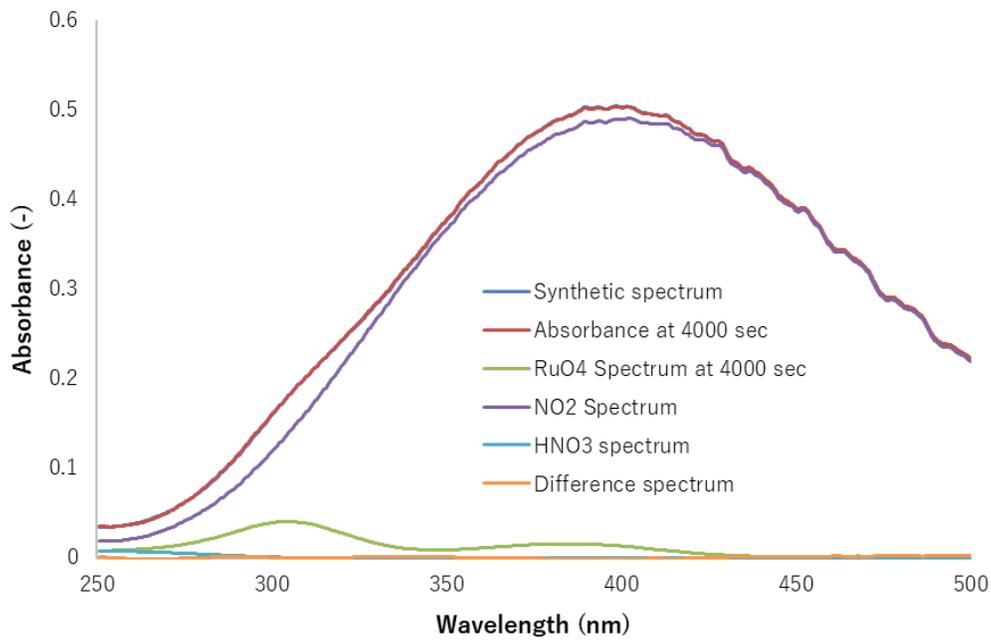


図 3.18 スペクトル分離結果 (Glass-HNO₃-130, 4000 sec)

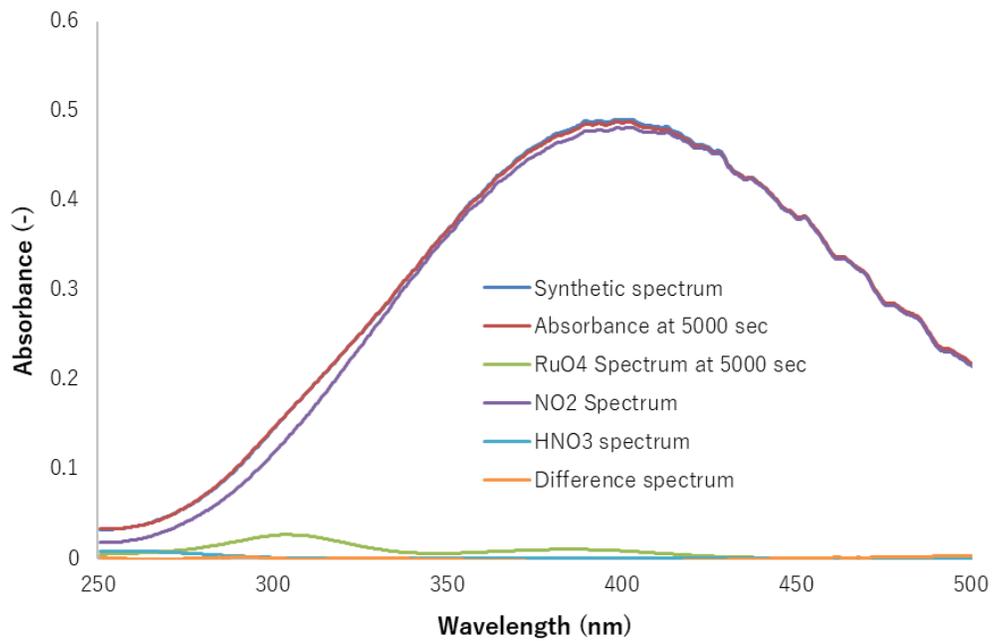


図 3.19 スペクトル分離結果 (Glass-HNO₃-130, 5000 sec)

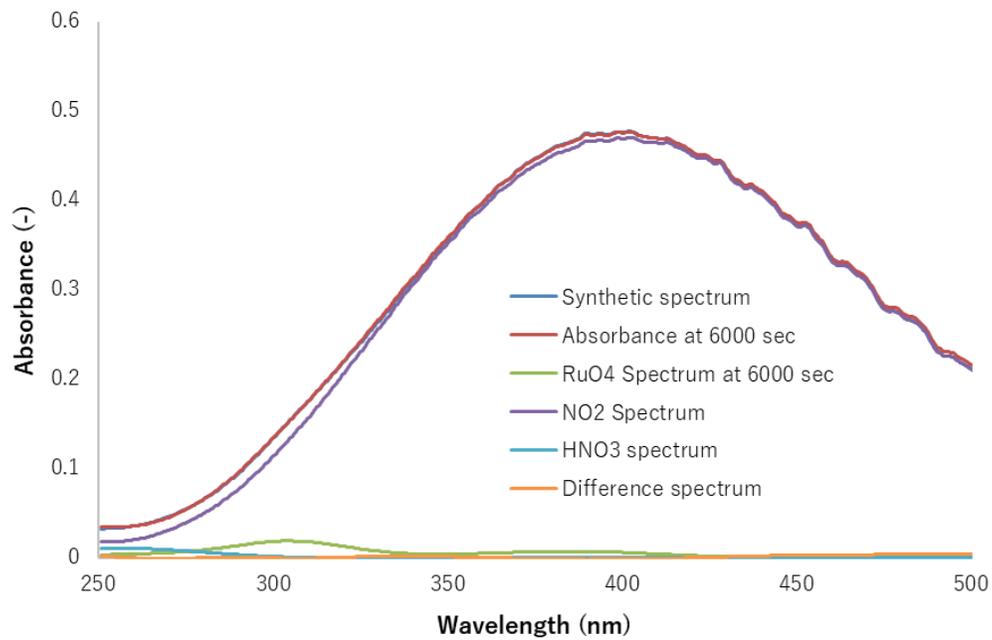


図 3.20 スペクトル分離結果 (Glass-HNO₃-130, 6000 sec)

Glass-NO_x-130 (NO_xガス共存、130 °C 条件)

Glass-NO_x-130 は、ホウケイ酸ガラスを検体とし、硝酸蒸気共存下、温度 130 °C で実施した試験である。図 3.21 に、吸収スペクトルの経時変化を、図 3.22 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.23～図 3.28 に示す。RuO₄の減少は観測されるが、概ね上述の2試験と同程度であった。このことは、NO_xが RuO₄の分解を抑制することを支持している。³⁻⁶⁾

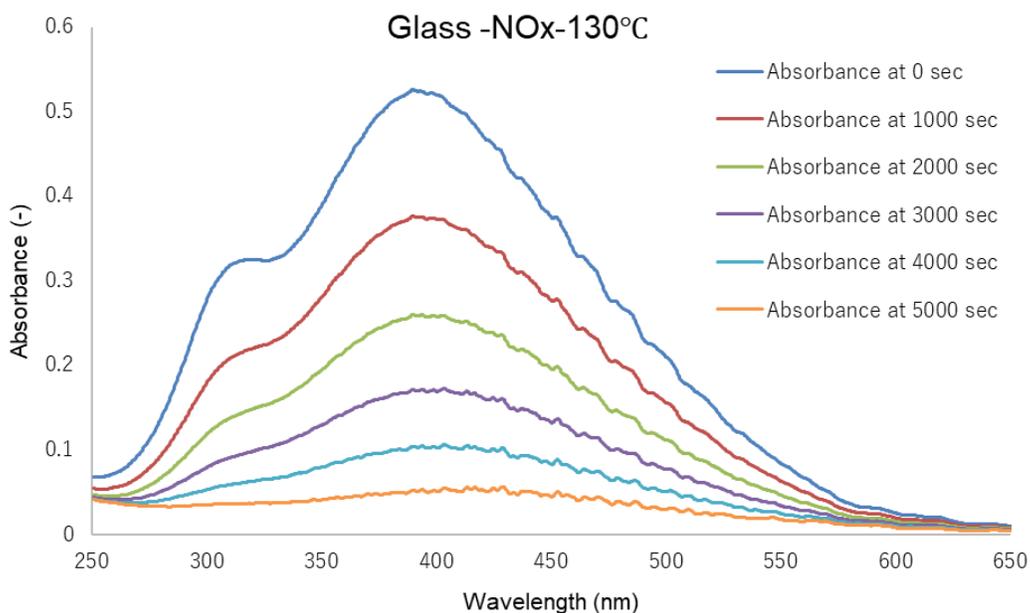


図 3.21 UV 吸収スペクトル経時変化 (Glass-NO_x-130)

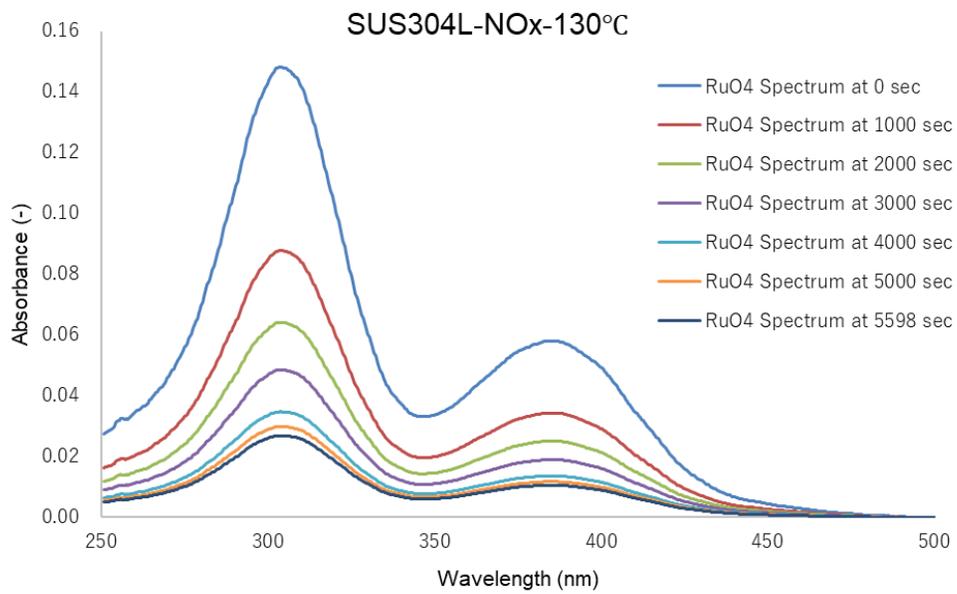


図 3.22 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Glass-NO_x-130)

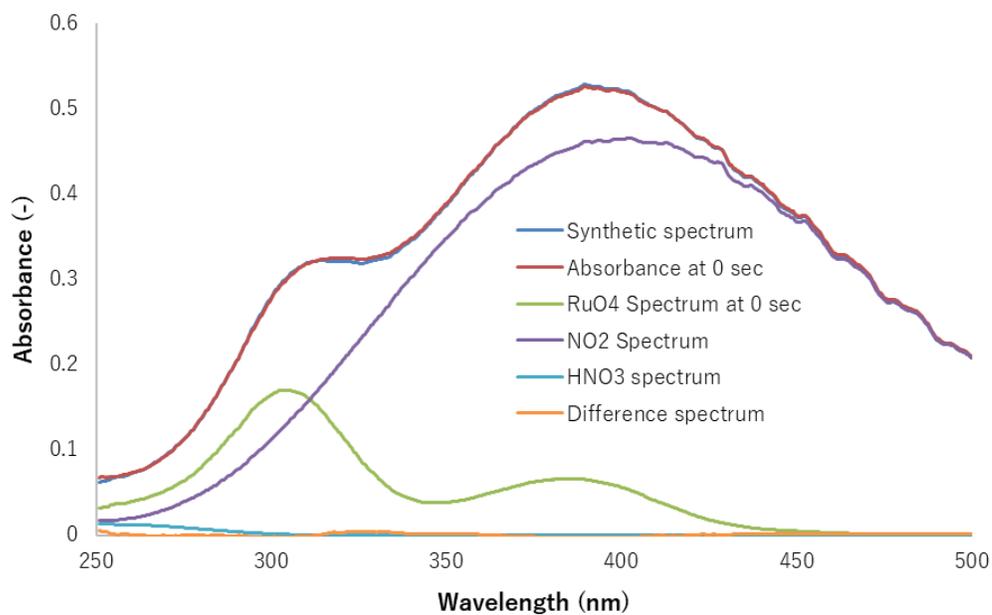


図 3.23 スペクトル分離結果 (Glass-NO_x-130, 0 sec)

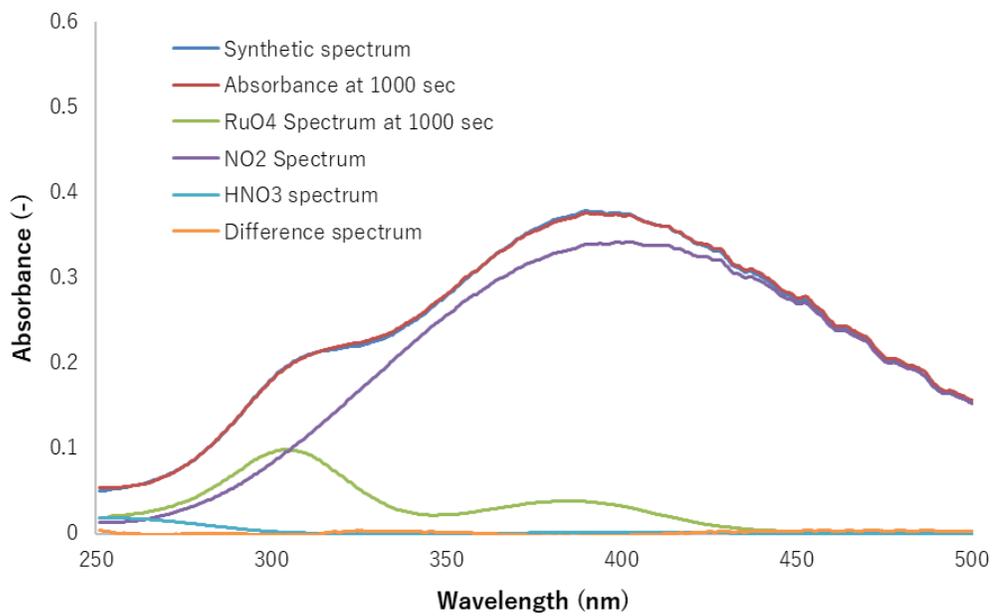


図 3.24 スペクトル分離結果 (Glass-NO_x-130, 1000 sec)

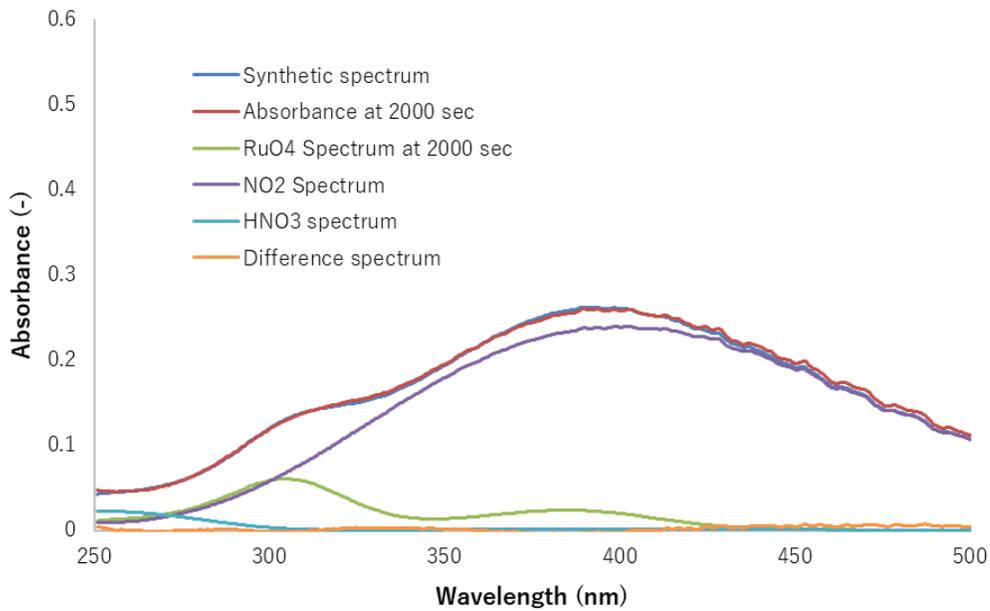


図 3.25 スペクトル分離結果 (Glass-NO_x-130, 2000 sec)

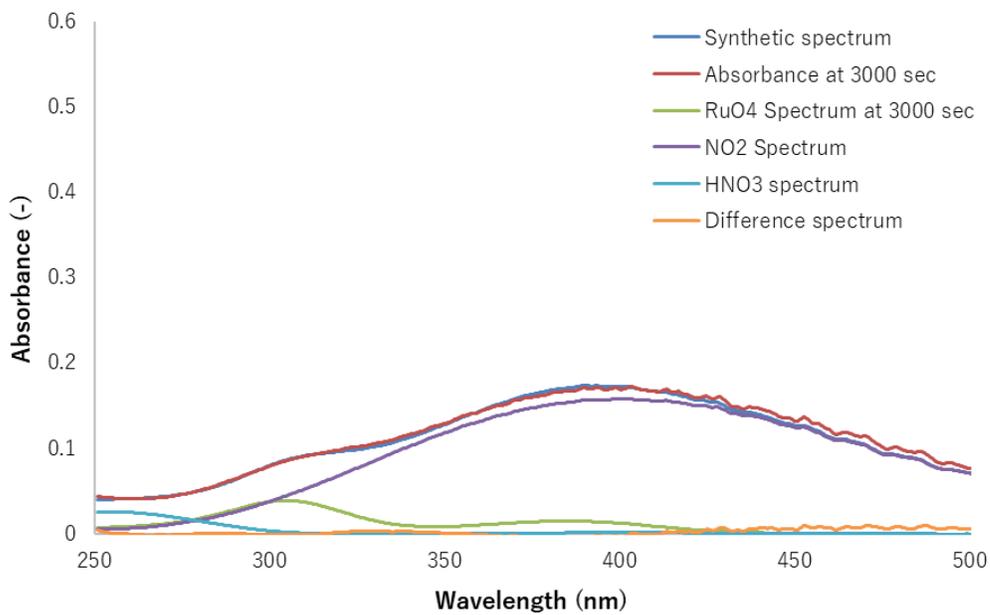


図 3.26 スペクトル分離結果 (Glass-NO_x-130, 3000 sec)

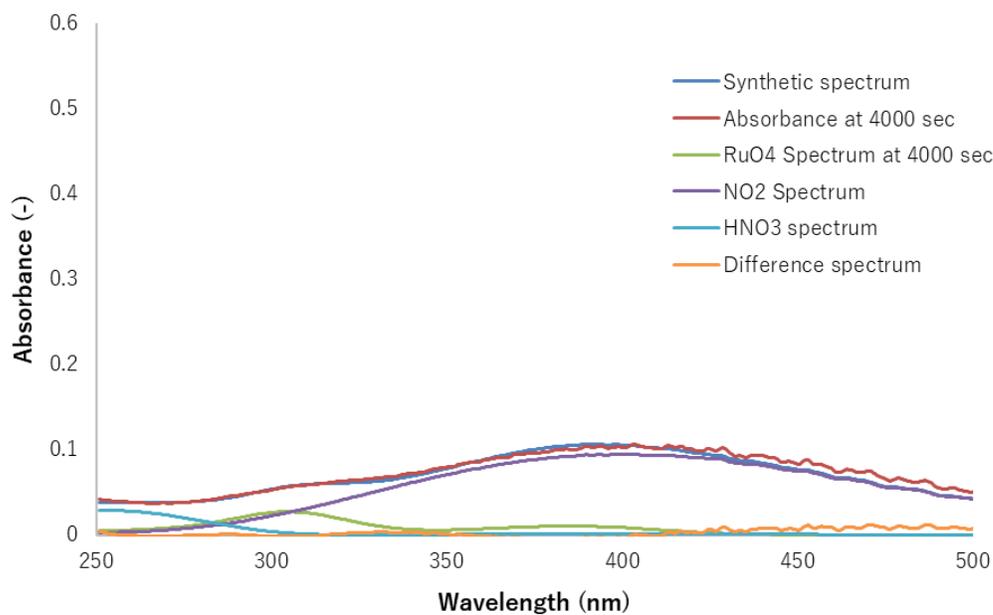


図 3.27 スペクトル分離結果 (Glass-NO_x-130, 4000 sec)

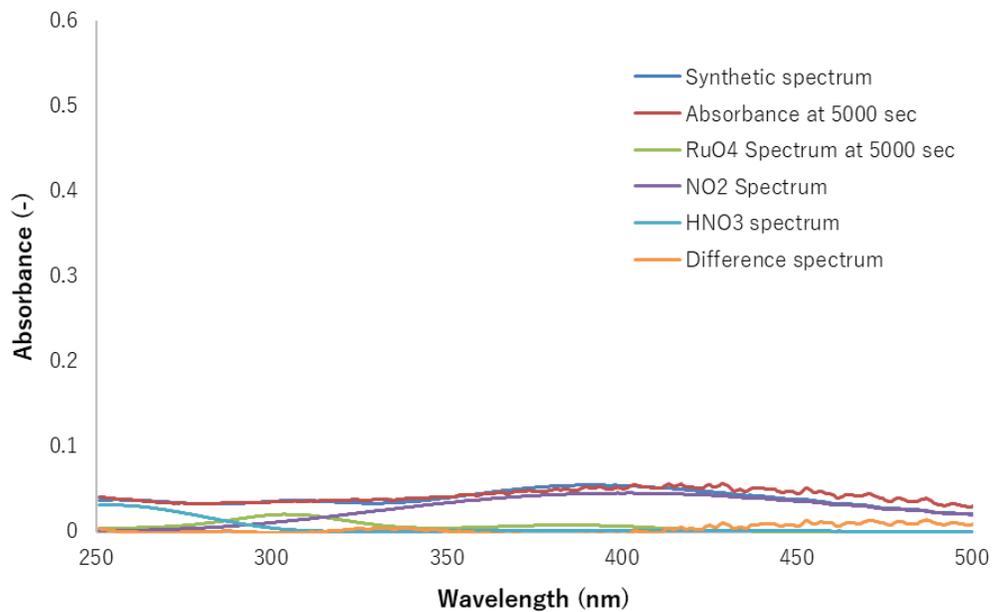


図 3.28 スペクトル分離結果 (Glass-NO_x-130, 5000 sec)

3.3.1.2 RuO₄の減少挙動（ガラス容器）

ガラス容器を用いた Ru 沈着試験について、RuO₄の減少挙動を図 3.29 に示す。何れの試験においても RuO₄の減少が経時的に観測された。RuO₄の分解は NO_x 雰囲気 > 硝酸蒸気雰囲気 であり、共存ガスの影響も観察された。

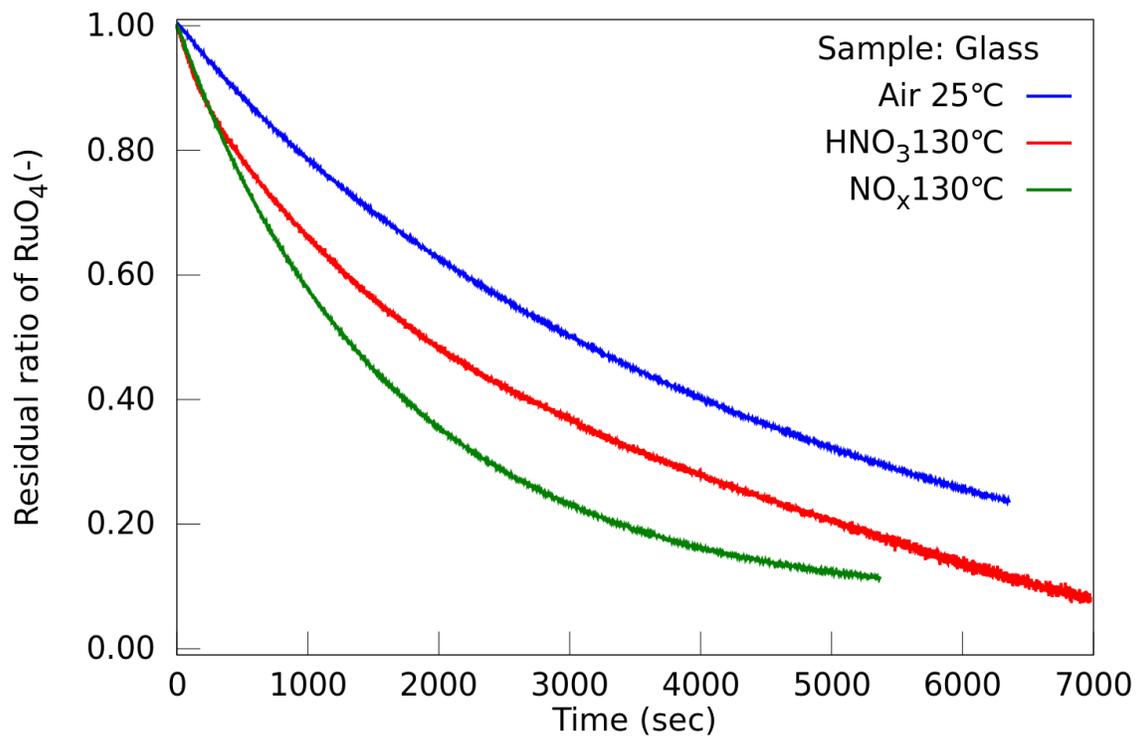


図 3.29 RuO₄の減少挙動（ガラス容器に対する沈着挙動）と共存ガスの影響

3.3.1.3 検体の外観変化 (ガラス容器)

図 3.31、図 3.30、図 3.32 はそれぞれ、試験終了後のガラス容器の様子である。目測で Ru の沈着が観測されたのは Glass-HNO₃-130 で、スポット状の黒色沈着が観測された。他の試験では、未使用品と外観上の違いは小さく、僅かに着色が見られる程度であった。



図 3.30 試験終了後の反応容器の外観 (Glass-Air-25)



図 3.31 試験終了後の反応容器の外観 (Glass-HNO₃-130)



図 3.32 試験終了後の反応容器の外観 (Glass-NO_x-130)

3.3.2 SUS304 を用いた試験

3.3.2.1 表面粗度の測定 (SUS304)

表面粗度の測定を行った結果、表面粗さを表すパラメータである算術平均粗さ (Rough average, Ra) は $0.073 \mu\text{m}$ であった。この結果は、目測での評価 (鏡面には至らないが、それに準ずる程度の仕上げの状態) と同等のものである。

3.3.2.2 UV 分光分析の結果

SUS304-Air-25 (空气中、25°C 条件)

SUS304-Air-25 は、板状の SUS304 を検体とし、乾燥空气中、温度 25 °C で実施した試験である。図 3.33 に吸収スペクトルの経時変化を、図 3.34 にスペクトル分離後の RuO_4 スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.35～図 3.42 に示す。本試験では NO_x 等は生成しない条件であるが、その他の外乱要因 (窓材への RuO_2 の沈着など) の影響の有無を検証するために実施した。 RuO_4 の減少が観測されたが、その程度はガラス容器と同程度であった。

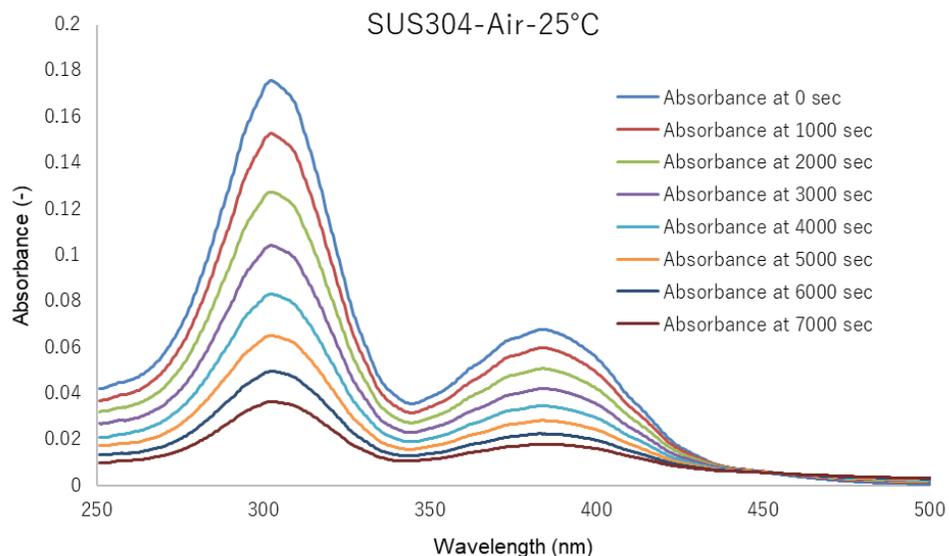


図 3.33 UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304-Air-25)

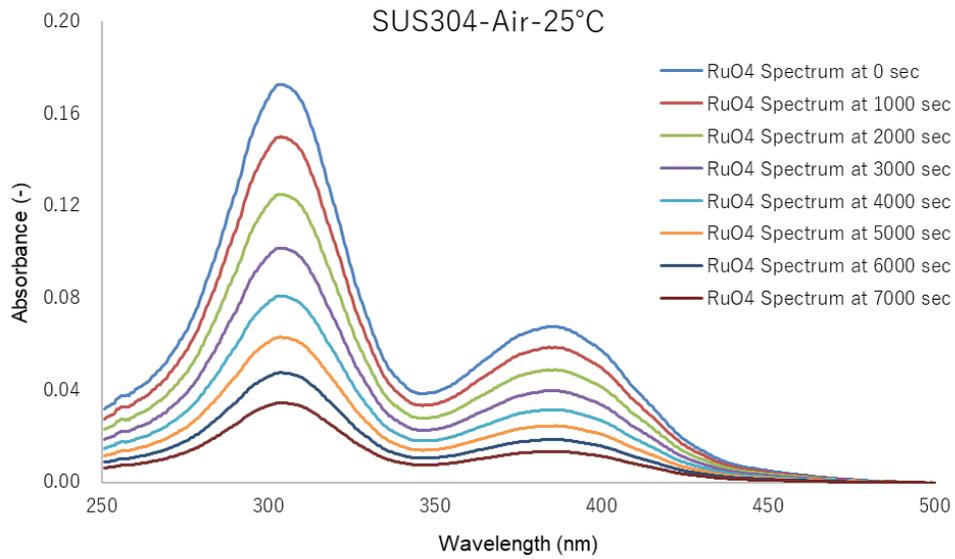


図 3.34 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304-Air-25)

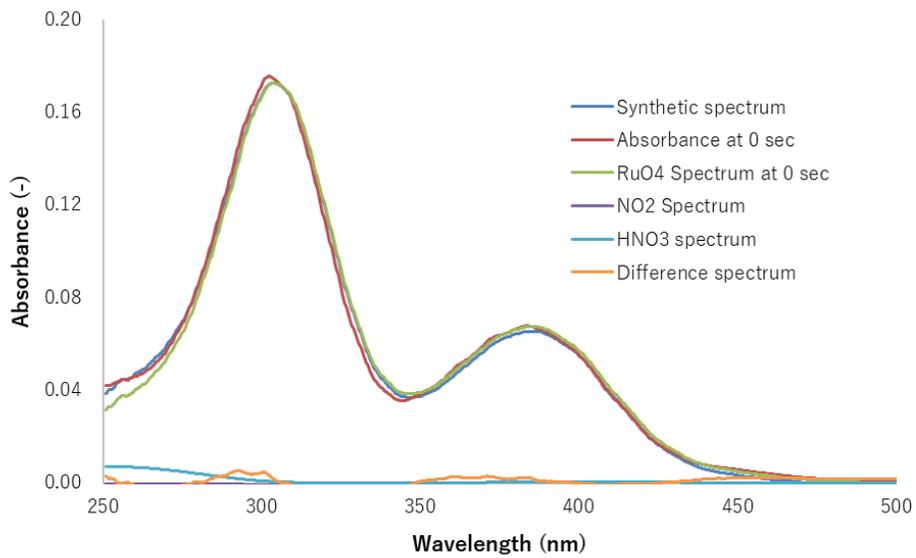


図 3.35 スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 0 sec)

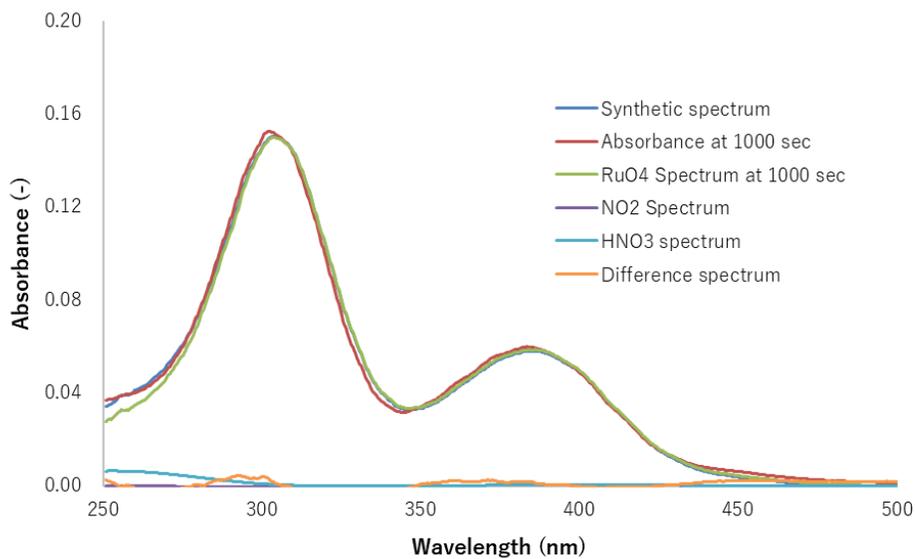


図 3.36 スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 1000 sec)

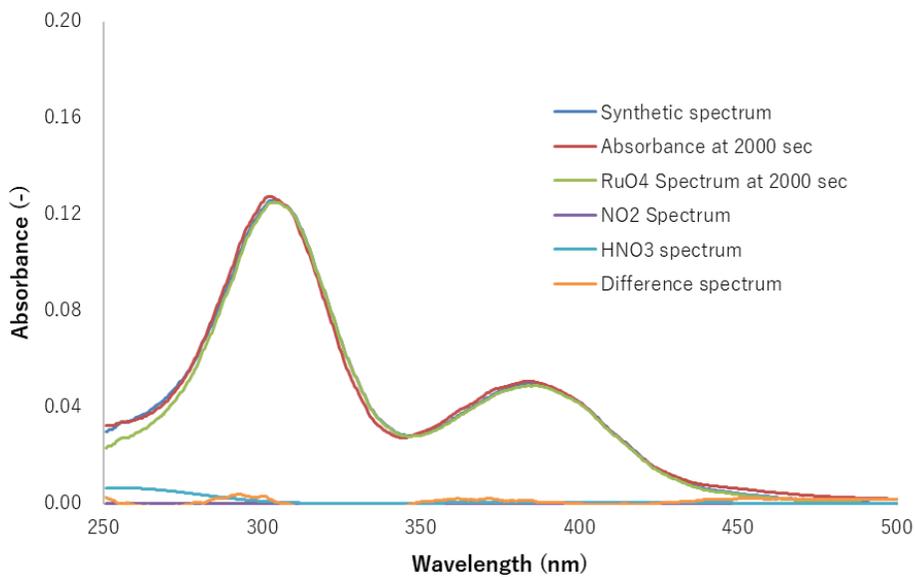


図 3.37 スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 2000 sec)

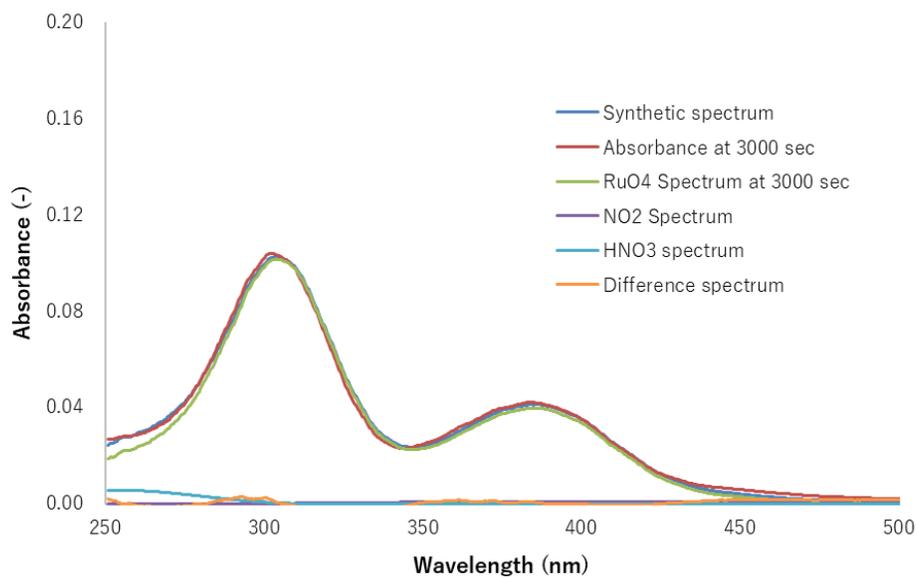


図 3.38 スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 3000 sec)

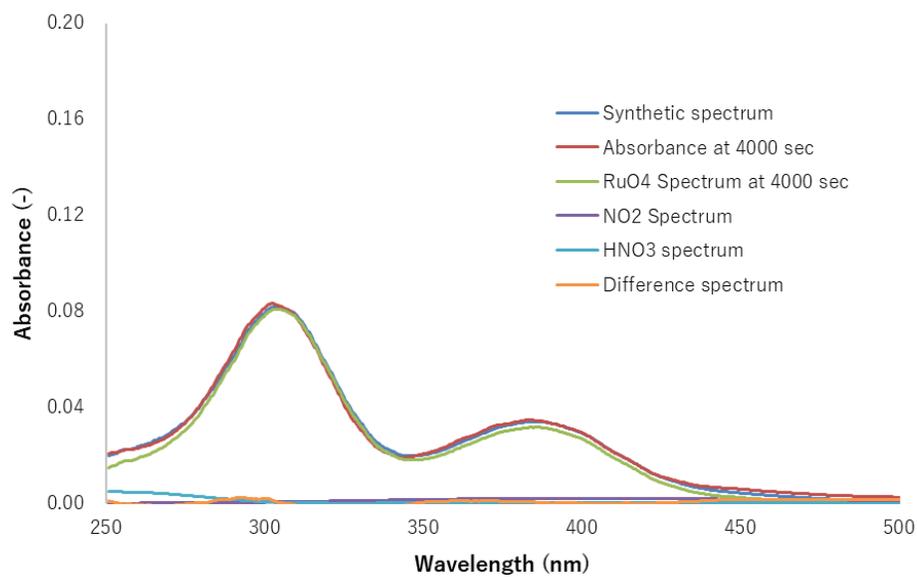


図 3.39 スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 4000 sec)

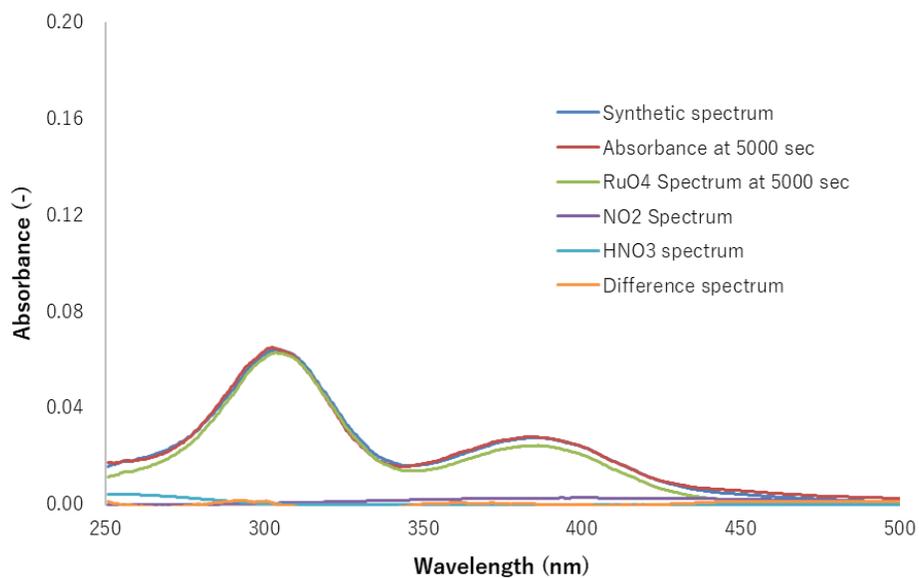


図 3.40 スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 5000 sec)

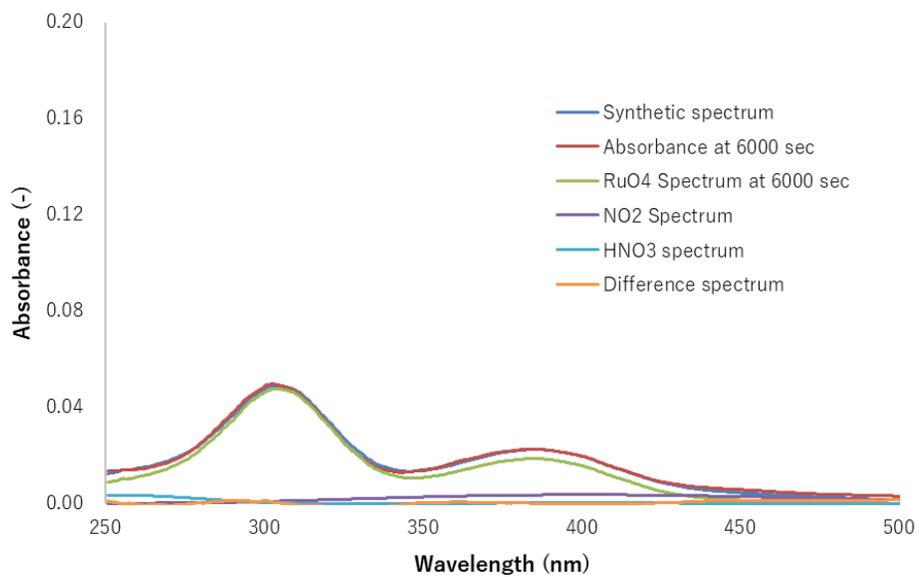


図 3.41 スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 6000 sec)

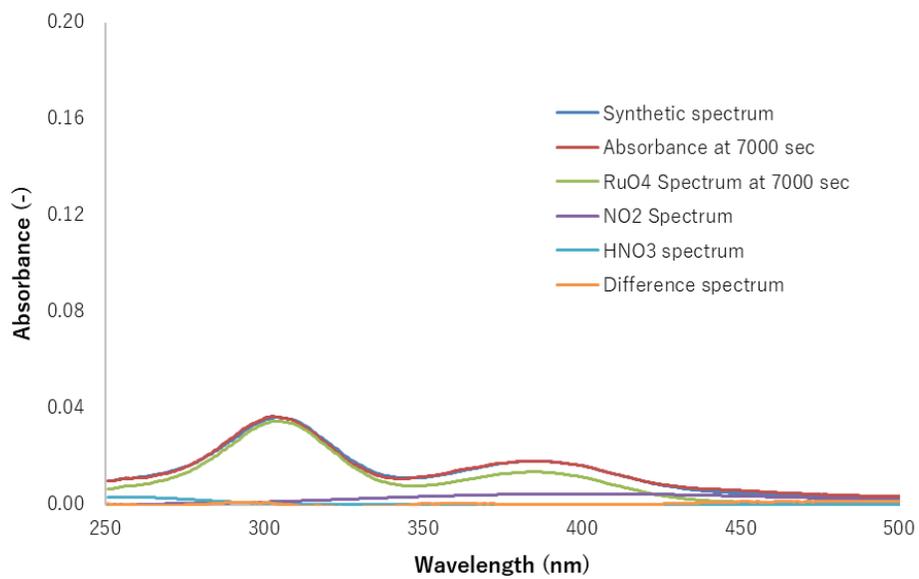


図 3.42 スペクトル分離結果 (SUS304-Air-25, 7000 sec)

SUS304-HNO₃-130 (硝酸蒸気共存、130 °C 条件)

SUS304-HNO₃-130 は、板状の SUS304 を検体とし、硝酸蒸気共存下、温度 130 °C で実施した試験である。図 3.43 に吸収スペクトルの経時変化を、図 3.44 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.45～図 3.52 に示す。試験中、NO₂ による測定妨害が観測されたが、スペクトル分離³⁷⁾により RuO₄ のスペクトルを分離し評価した。ガラス容器を用いた試験と比べ、RuO₄ の分解はやや早かった。

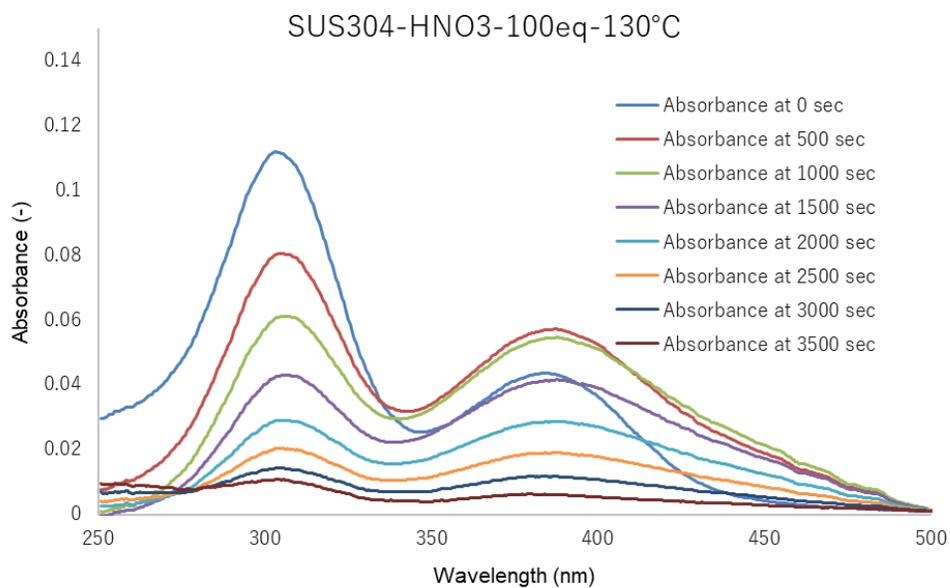


図 3.43 UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304-HNO₃-130)

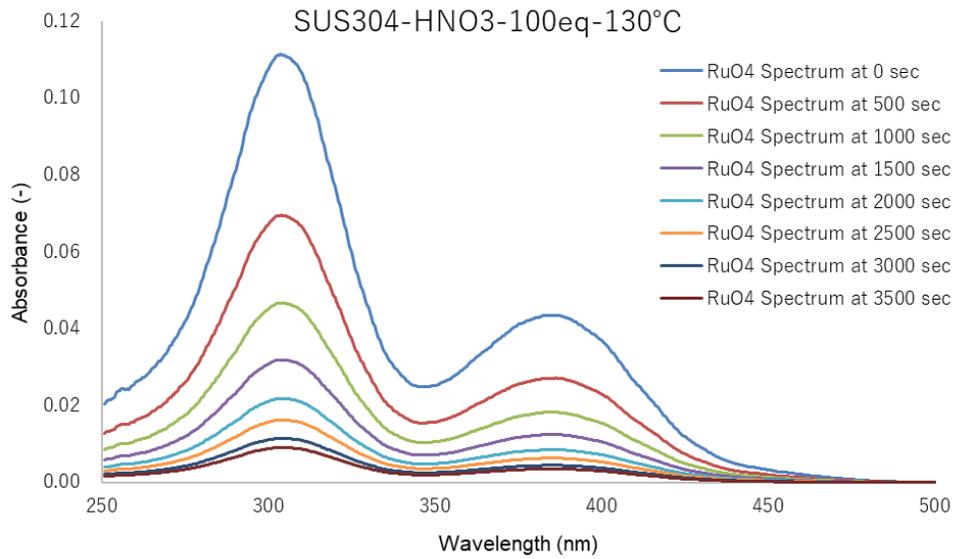


図 3.44 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304-HNO₃-130)

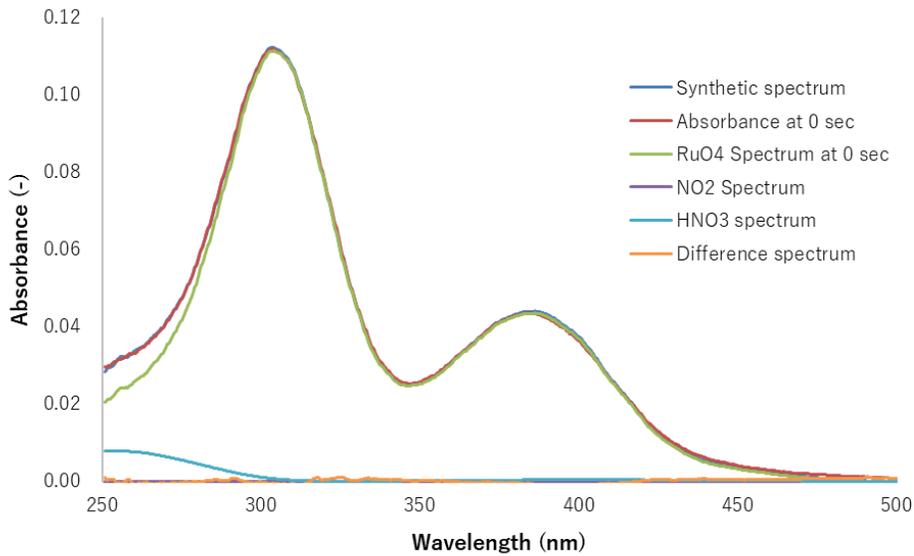


図 3.45 スペクトル分離結果 (SUS304-HNO₃-130, 0 sec)

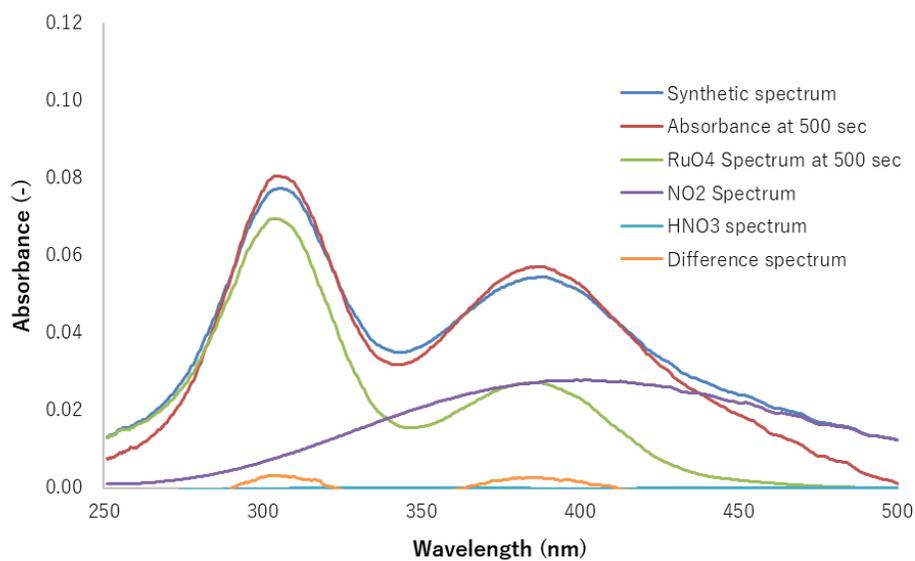


図 3.46 スペクトル分離結果 (SUS304-HNO₃-130, 500 sec)

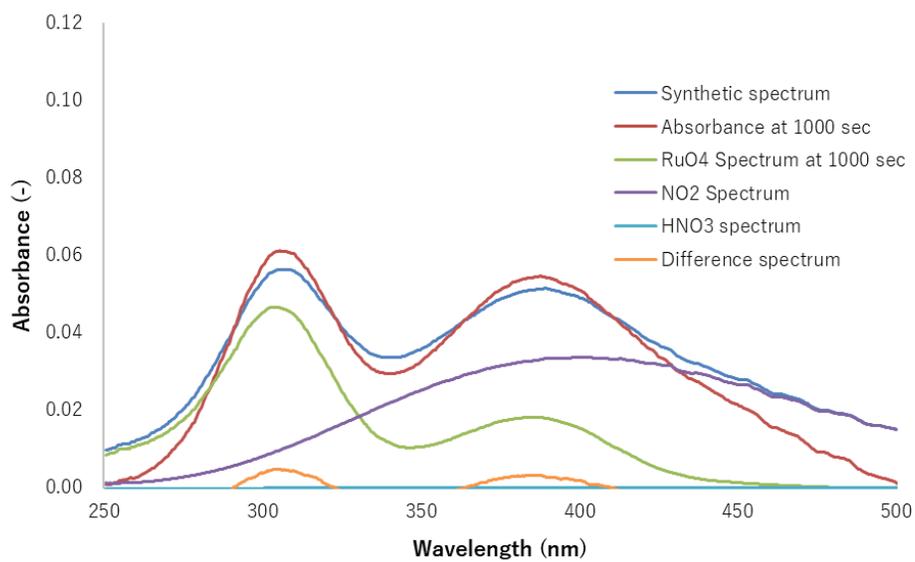


図 3.47 スペクトル分離結果 (SUS304-HNO₃-130, 1000 sec)

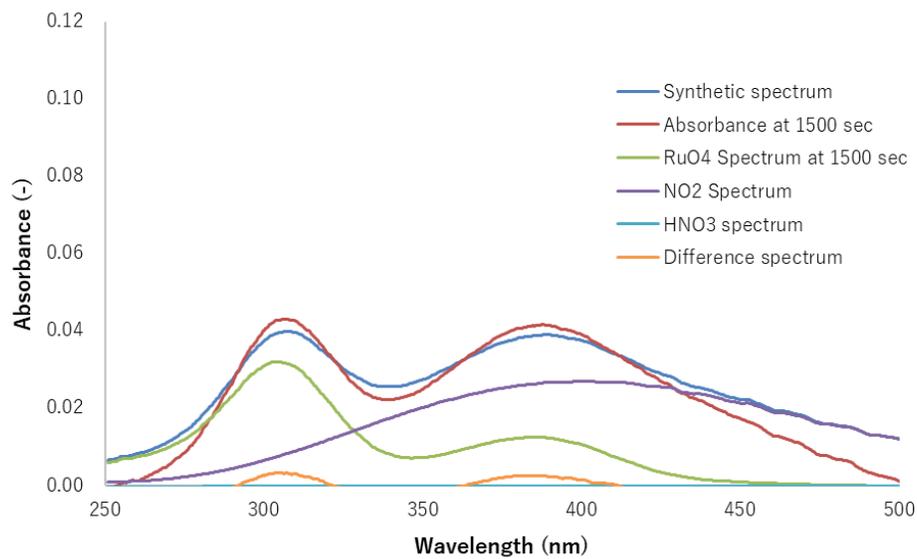


図 3.48 スペクトル分離結果 (SUS304-HNO₃-130, 1500 sec)

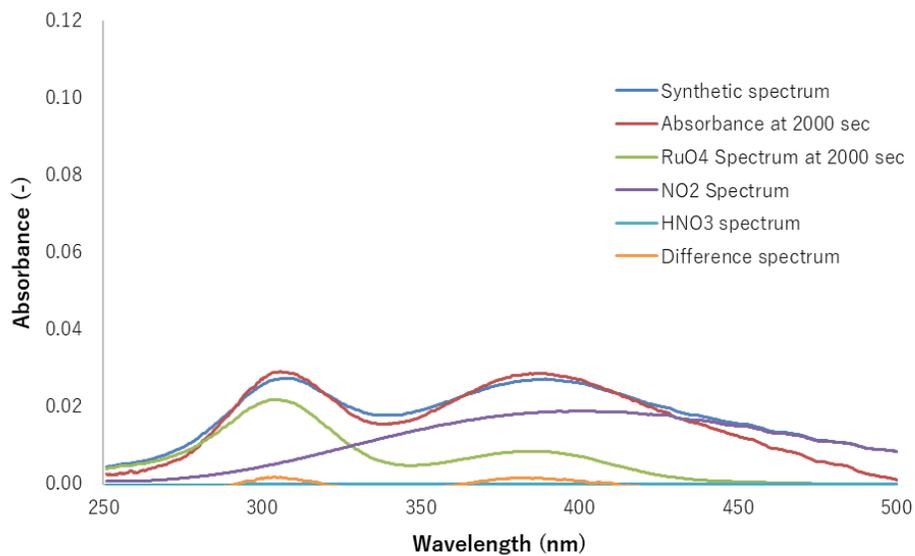


図 3.49 スペクトル分離結果 (SUS304-HNO₃-130, 2000 sec)

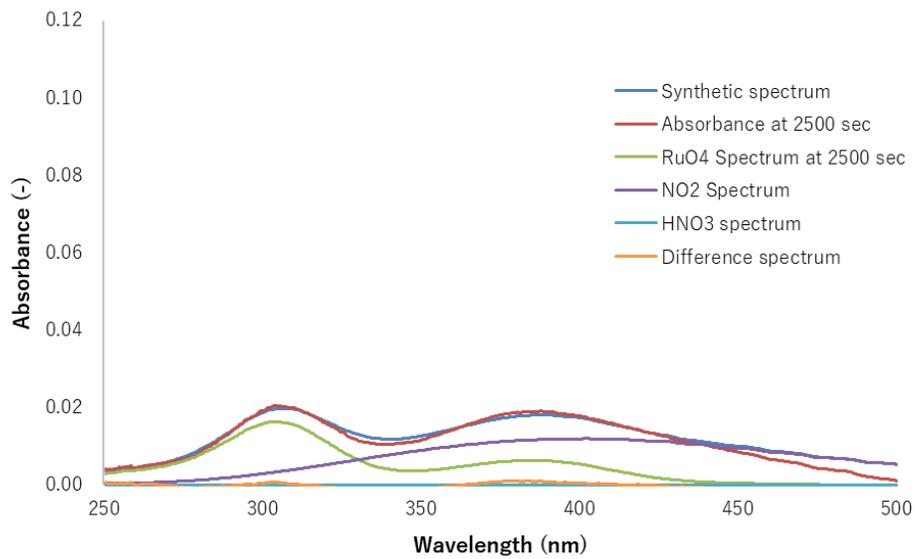


図 3.50 スペクトル分離結果 (SUS304-HNO₃-130, 2500 sec)

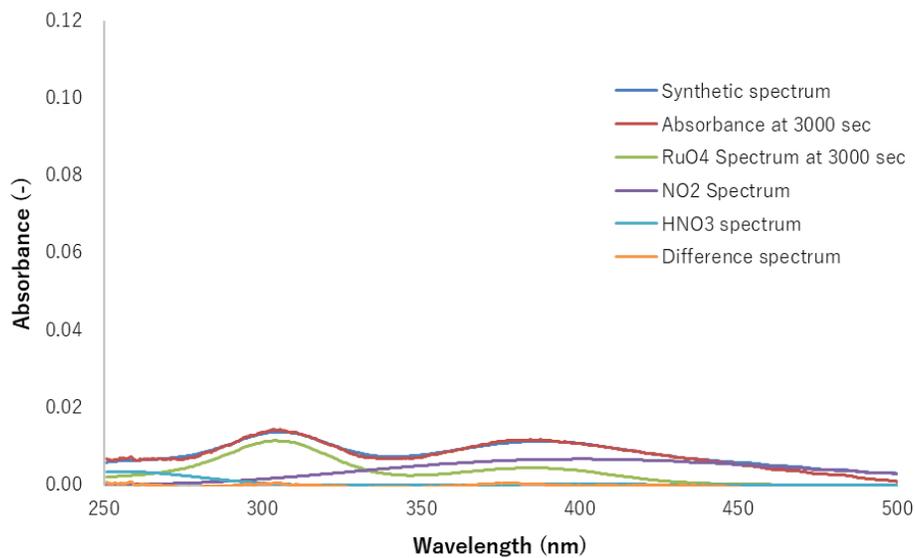


図 3.51 スペクトル分離結果 (SUS304-HNO₃-130, 3000 sec)

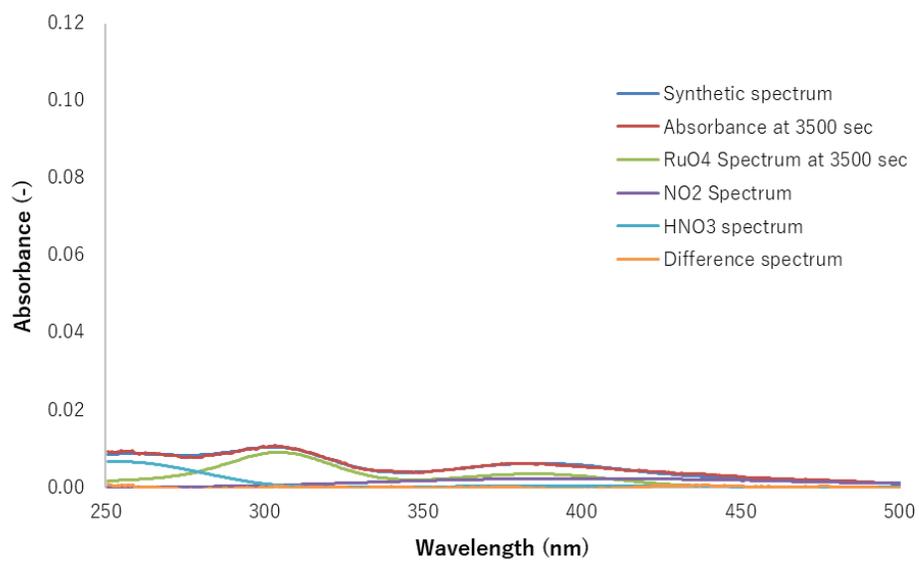


図 3.52 スペクトル分離結果 (SUS304-HNO₃-130, 3500 sec)

SUS304-NO_x-130 (NO_xガス共存、130°C条件)

SUS304- NO_x -130 は、板状の SUS304 を検体とし、NO_xガス共存下、温度 130 °C で実施した試験である。図 3.53 に、吸収スペクトルの経時変化を、図 3.54 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.55～図 3.60 に示す。ガラス容器を用いた試験と同様に、RuO₄ の減少は観測されるものの、その速度は概ね空気や硝酸蒸気場合と同程度であった。このことは、NO_xが RuO₄の分解を抑制することを支持し、それが SUS 表面でも同様であることを示している。³⁻⁶⁾

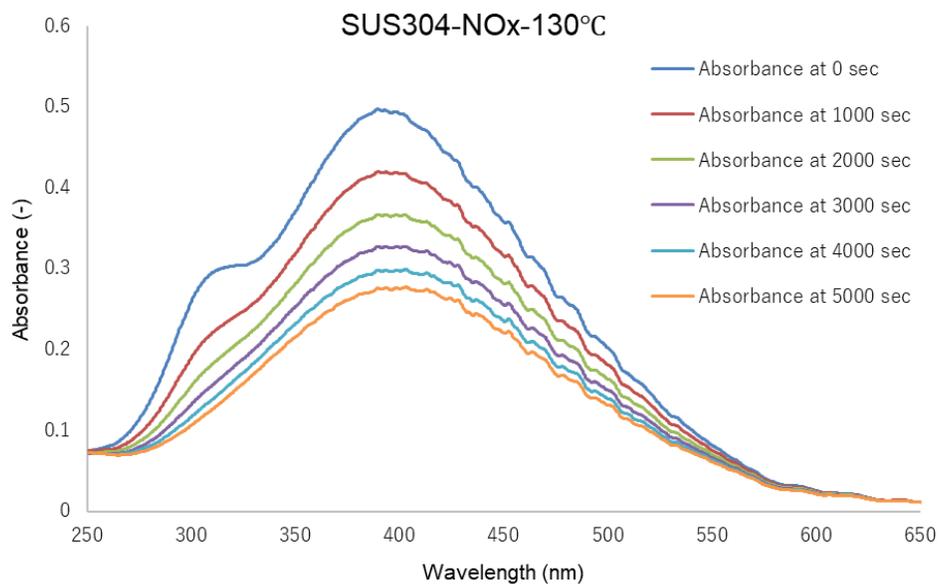


図 3.53 UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304-NO_x-130)

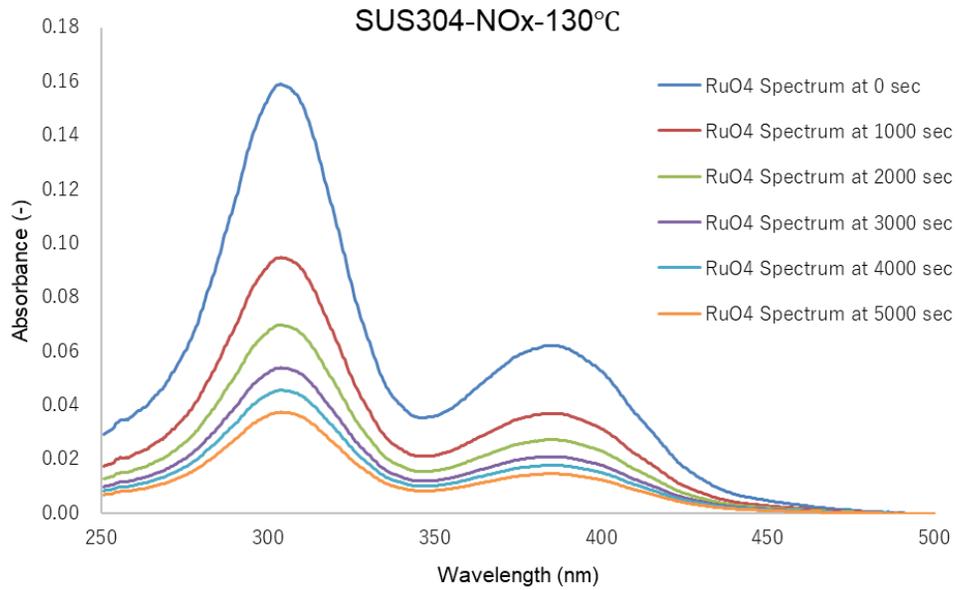


図 3.54 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304-NO_x-130)

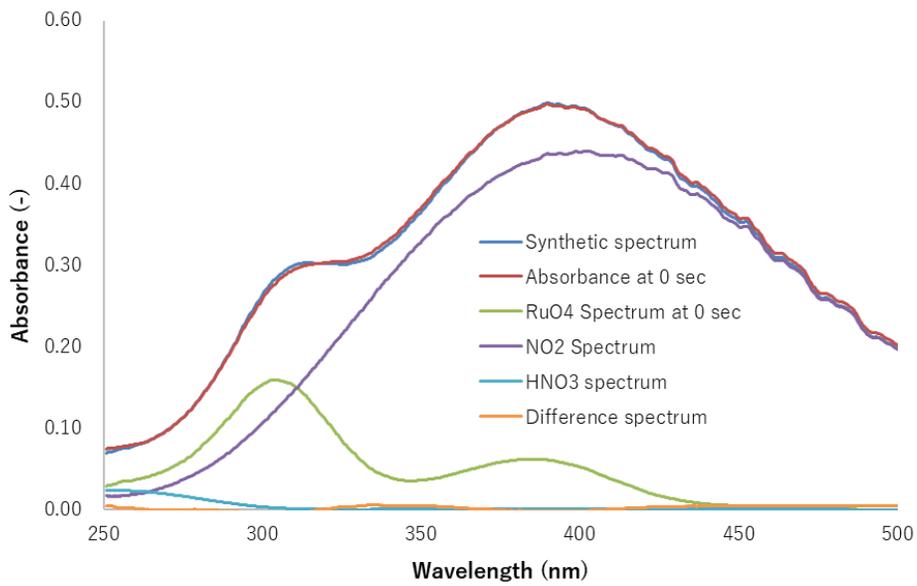


図 3.55 スペクトル分離結果 (SUS304-NO_x-130, 0 sec)

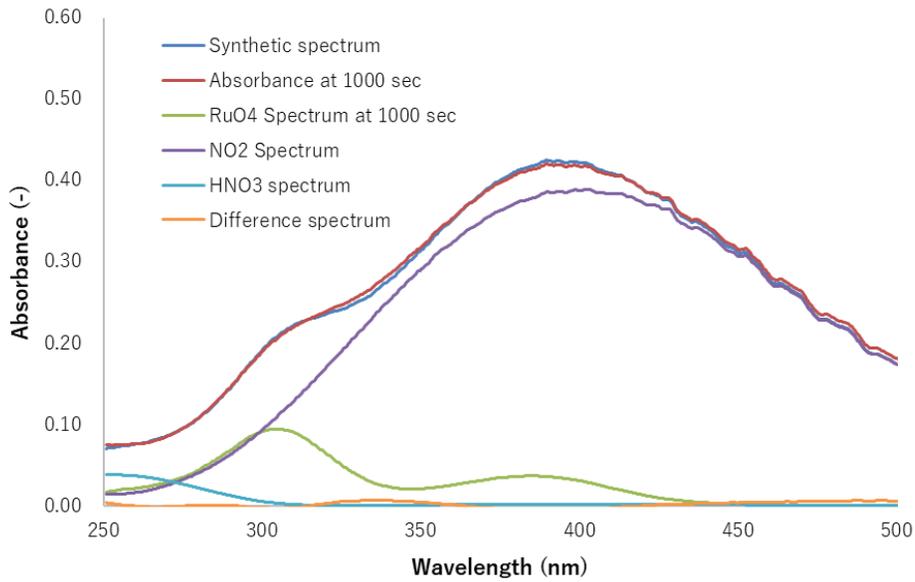


図 3.56 スペクトル分離結果 (SUS304-NO_x-130, 1000 sec)

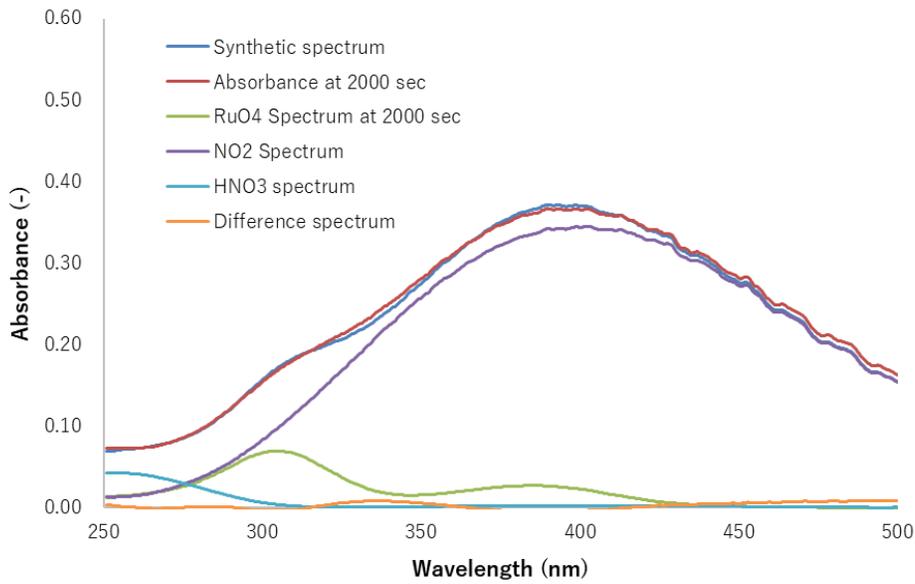


図 3.57 スペクトル分離結果 (SUS304-NO_x-130, 2000 sec)

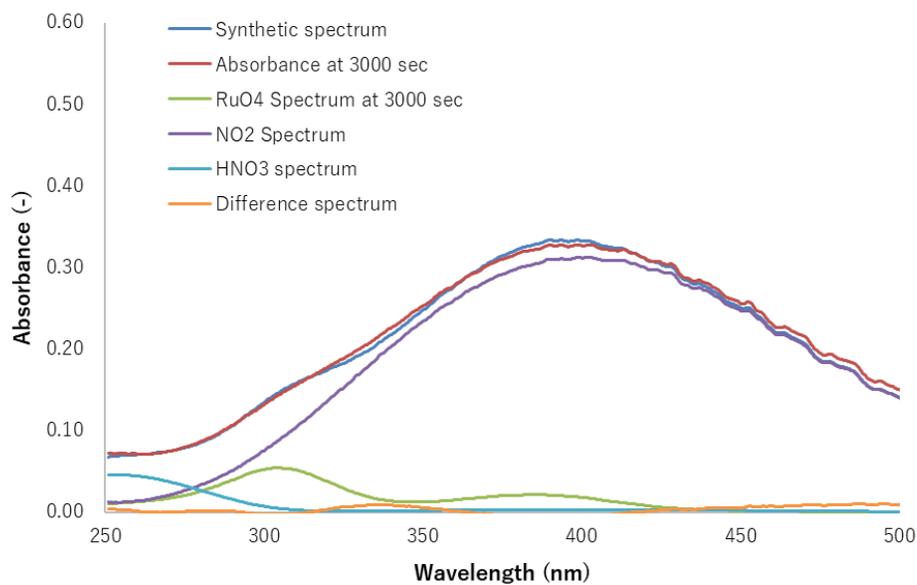


図 3.58 スペクトル分離結果 (SUS304-NO_x-130, 3000 sec)

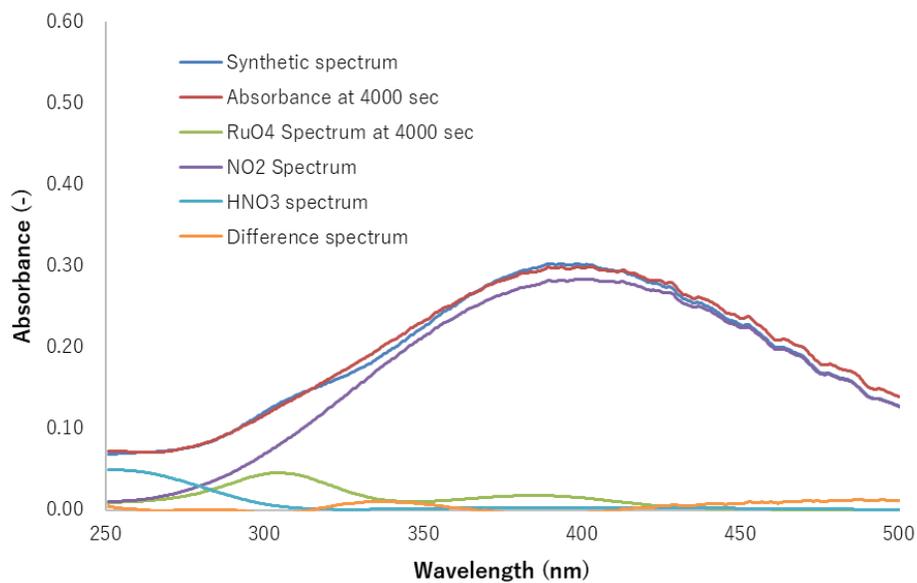


図 3.59 スペクトル分離結果 (SUS304-NO_x-130, 4000 sec)

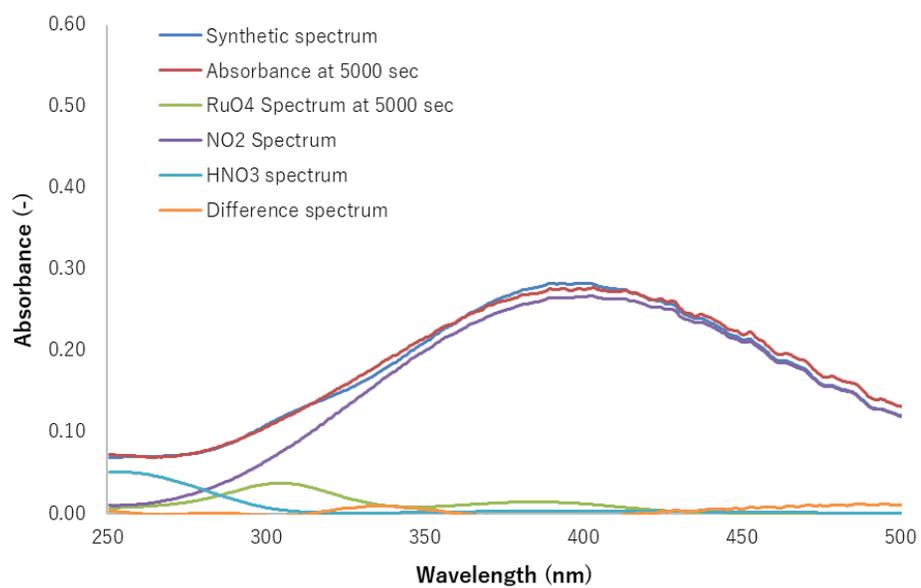


図 3.60 スペクトル分離結果 (SUS304-NO_x-130, 5000 sec)

3.3.2.3 RuO₄の減少挙動 (SUS304)

SUS304 板を用いた Ru 沈着試験について、RuO₄の減少挙動を図 3.61 に示す。何れの試験においても RuO₄の減少が経時的に観測された。RuO₄の分解は NO_x 雰囲気<硝酸蒸気雰囲気であり、共存ガスの影響も観察された。RuO₄の安定化効果が NO_x>硝酸の関係であったが、これが外乱の影響によるものなのか、あるいは材料と共存ガスの関係を反映した結果なのかは不明であり、今後の課題である。

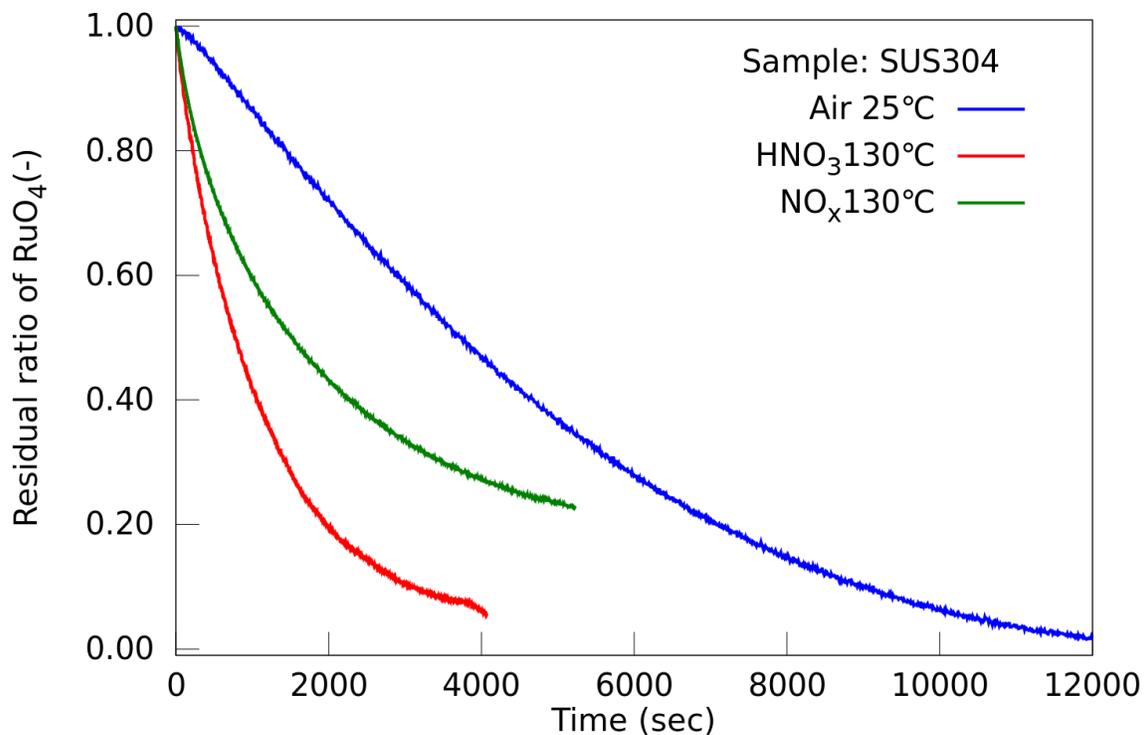


図 3.61 RuO₄の減少挙動 (SUS304 に対する沈着挙動) と共存ガスの影響

3.3.2.4 検体の外観変化 (SUS304)

図 3.62 は、試験前後の SUS304 板の様子である。目測では試験後の検体の方がやや黒色に見えるが、硝酸や NO_x を添加した試験では違いは不明瞭であった。写真から沈着の有無を明確に判別することは難しい結果であった。

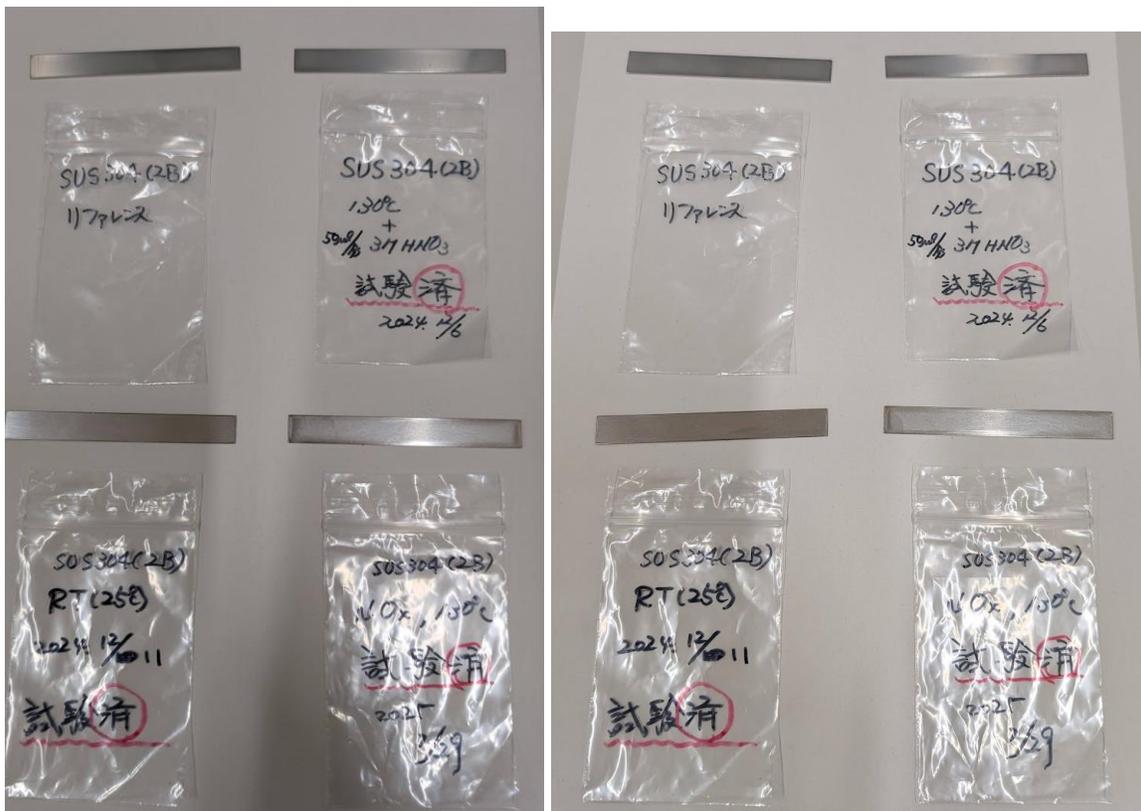


図 3.62 Ru 沈着に伴う検体の外観変化 (SUS304、)

3.3.3 SUS304Lを用いた試験

3.3.3.1 表面粗度の測定

表面粗度の測定を行った結果、表面粗さを表すパラメータである算術平均粗さ (Ra) は $0.097 \mu\text{m}$ であった。この結果は、目測での評価（鏡面仕上げに準ずる程度の仕上げ）と同等のものである。

3.3.3.2 UV 分光分析の結果

SUS304L-Air-25 (空气中、25°C 条件)

SUS304-Air-25 は、板状の SUS304L を検体とし、乾燥空气中、温度 25 °C で実施した試験である。図 3.63 に吸収スペクトルの経時変化を、図 3.64 にスペクトル分離後の RuO_4 スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.65～図 3.72 に示す。本試験では NO_x 等は生成しない条件であるが、その他の外乱要因（窓材への RuO_2 の沈着など）の影響の有無を検証するために実施した。 RuO_4 の減少が観測されたが、その程度はガラス容器と同程度であった。

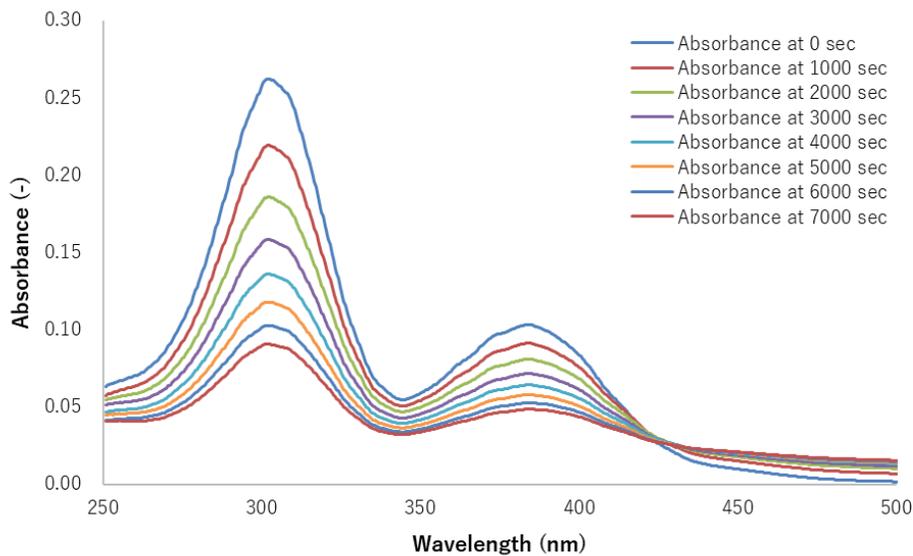


図 3.63 UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304L-Air-25)

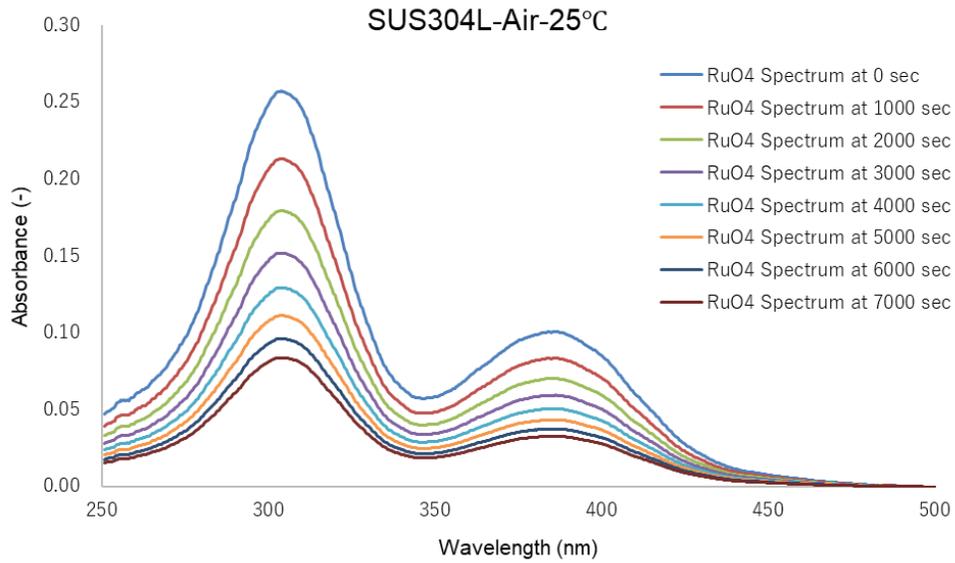


図 3.64 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304L-Air-25)

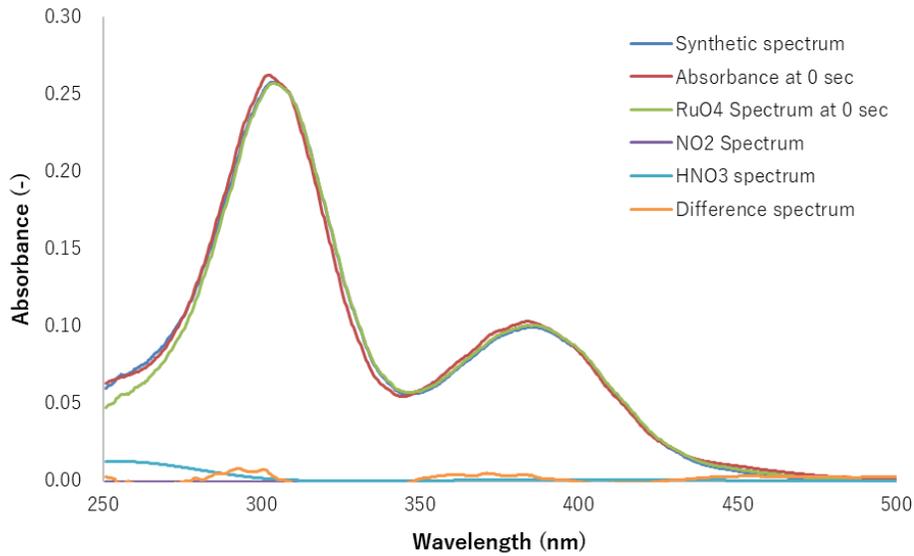


図 3.65 スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 0 sec)

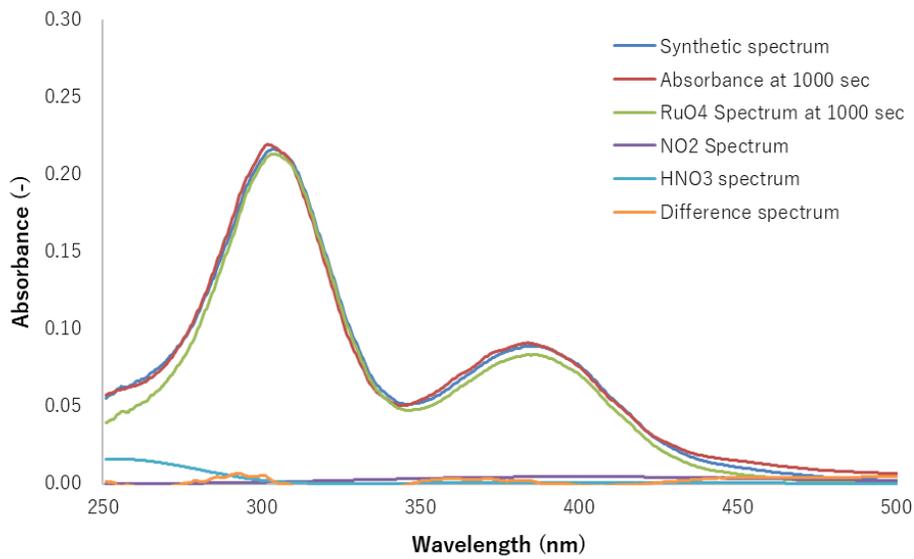


図 3.66 スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 1000 sec)

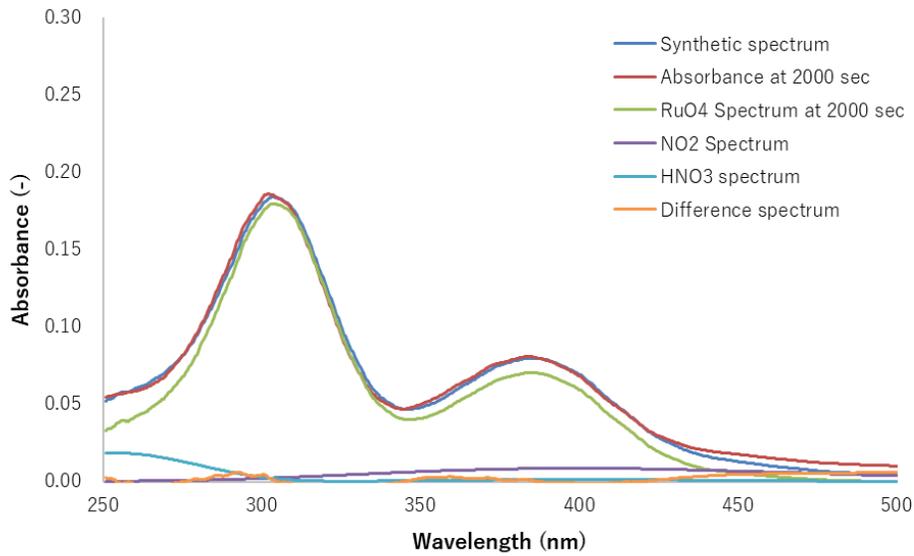


図 3.67 スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 2000 sec)

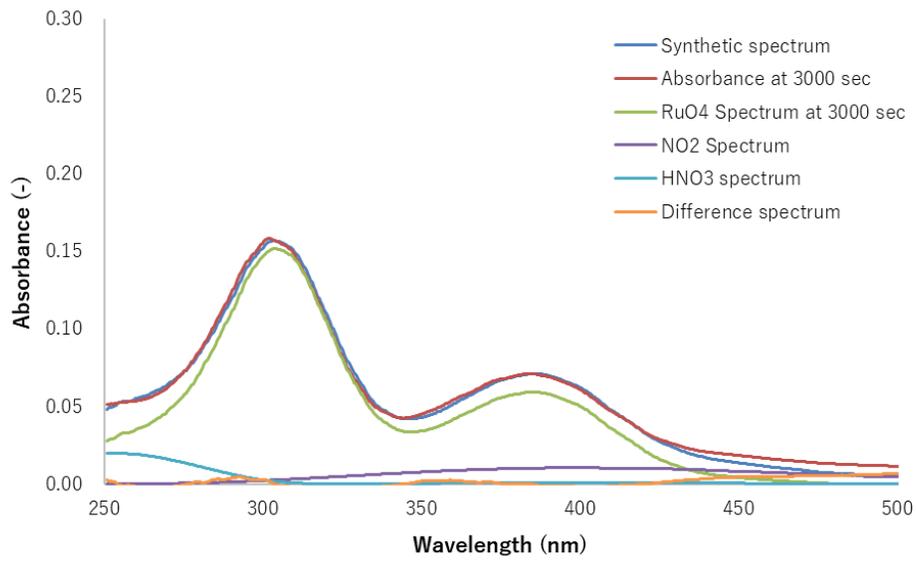


図 3.68 スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 3000 sec)

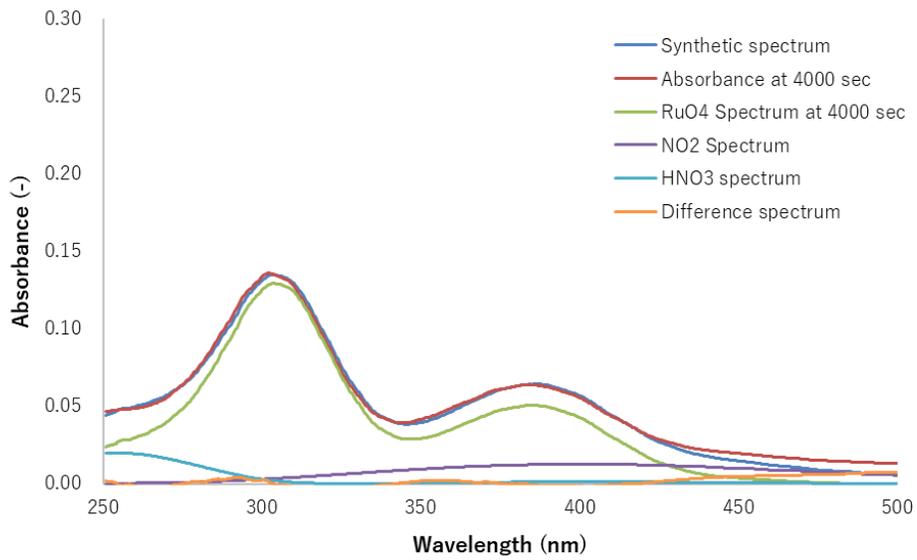


図 3.69 スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 4000 sec)

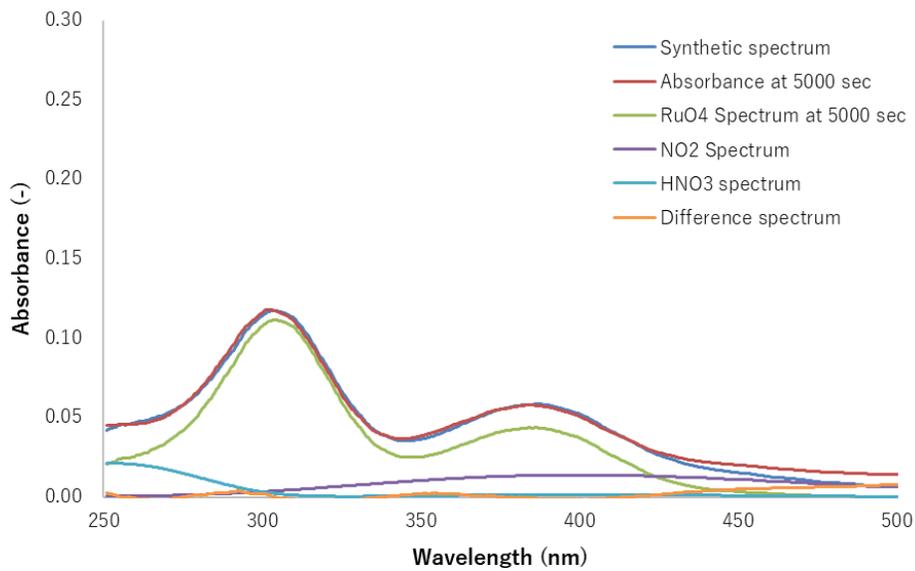


図 3.70 スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 4000 sec)

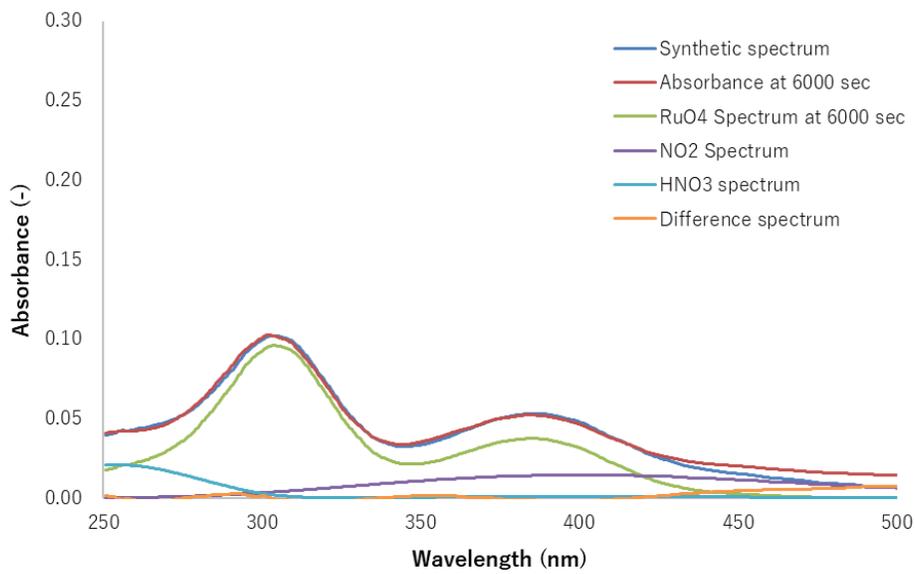


図 3.71 スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 6000 sec)

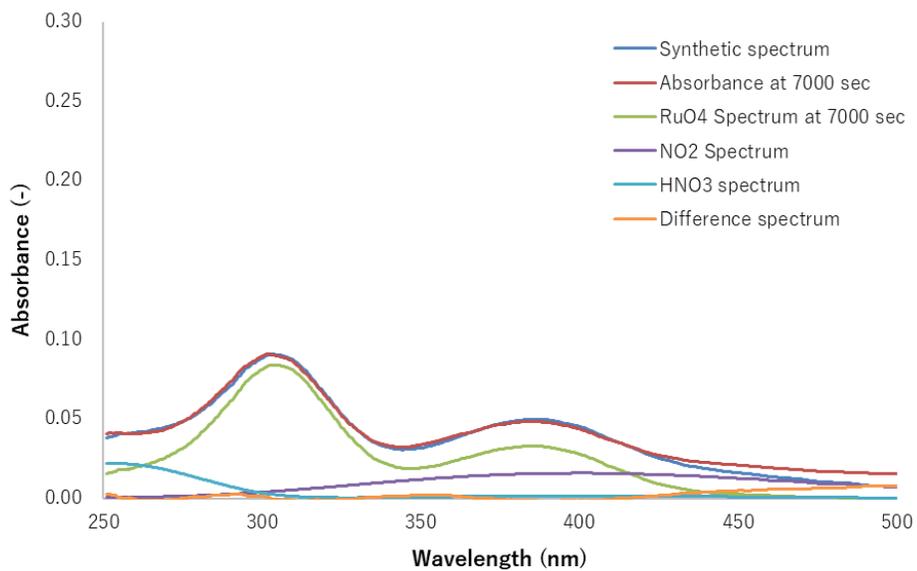


図 3.72 スペクトル分離結果 (SUS304L-Air-25, 7000 sec)

SUS304L-HNO₃-130 (硝酸蒸気共存、130°C 条件)

SUS304L-HNO₃-130 は、板状の SUS304L を検体とし、硝酸蒸気共存下、温度 130 °C で実施した試験である。図 3.73 に吸収スペクトルの経時変化を、図 3.74 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.75～図 3.82 に示す。試験中、NO₂ による測定妨害が観測されたが、スペクトル分離³⁻⁷⁾により RuO₄ のスペクトルを分離し評価した。

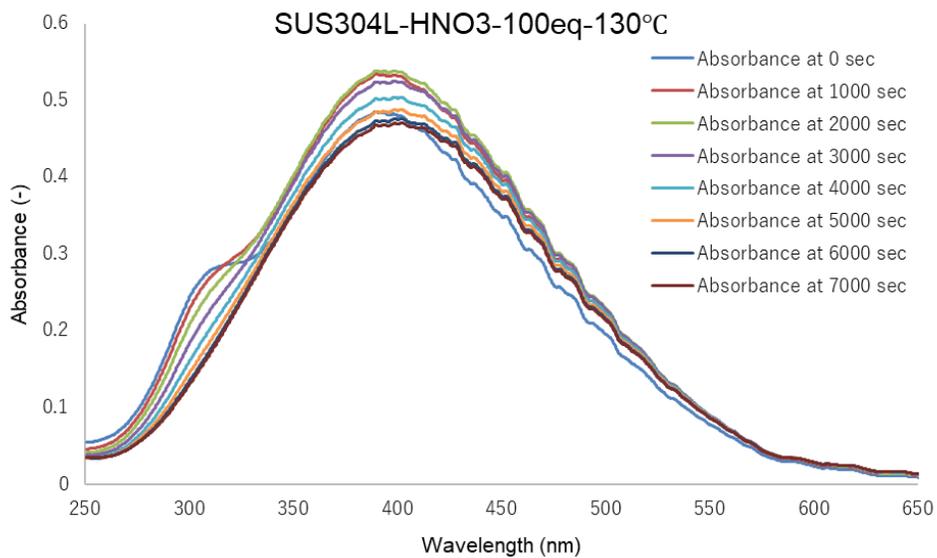


図 3.73 UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304L-HNO₃-130)

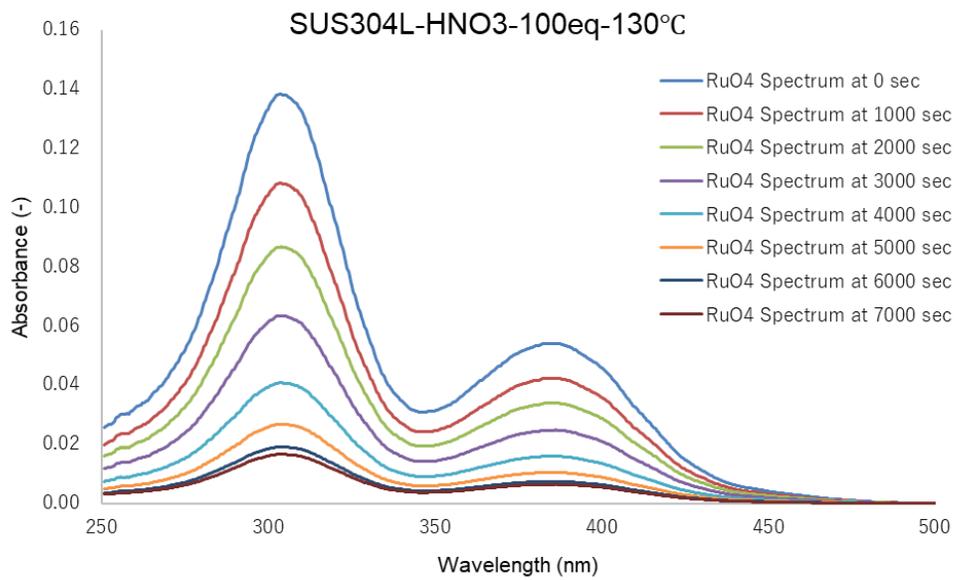


図 3.74 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304L-HNO₃-130)

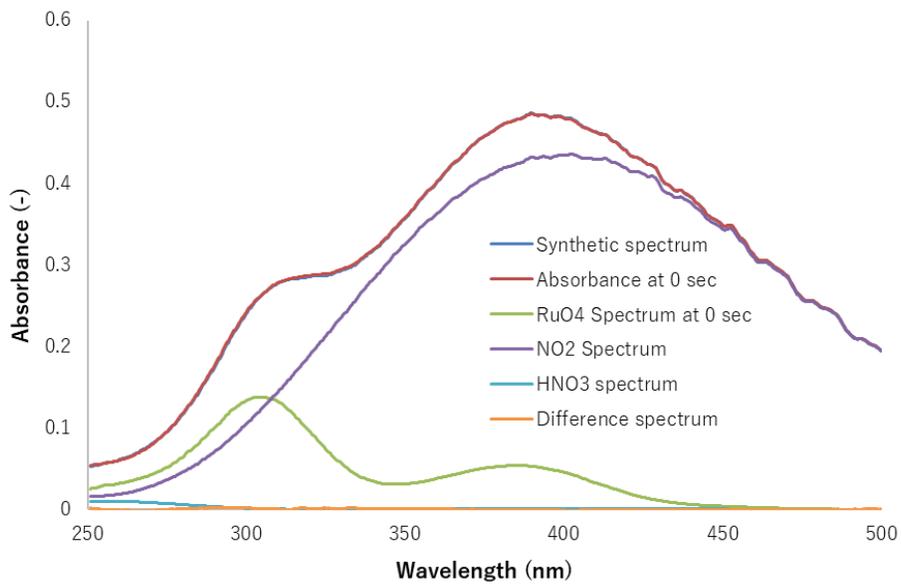


図 3.75 スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO₃-130, 0 sec)

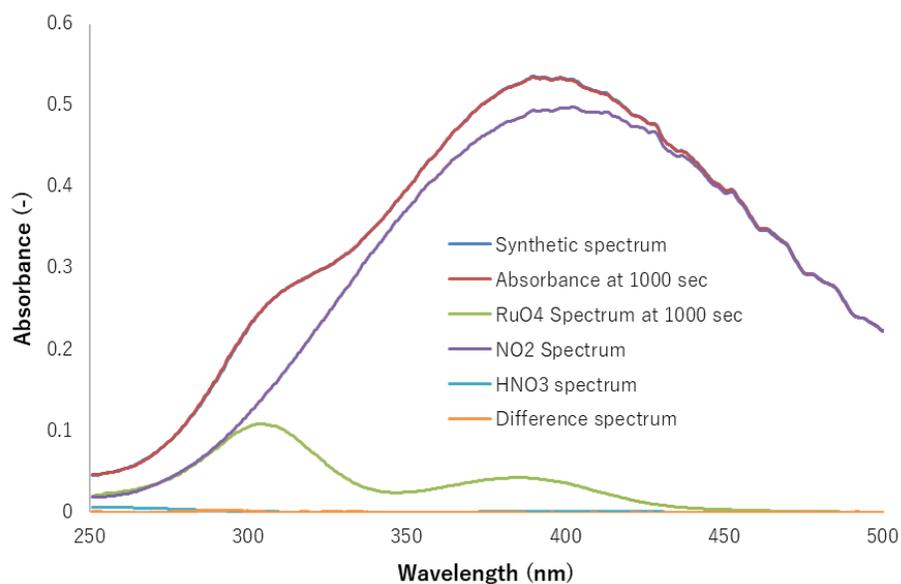


図 3.76 スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO₃-130, 1000 sec)

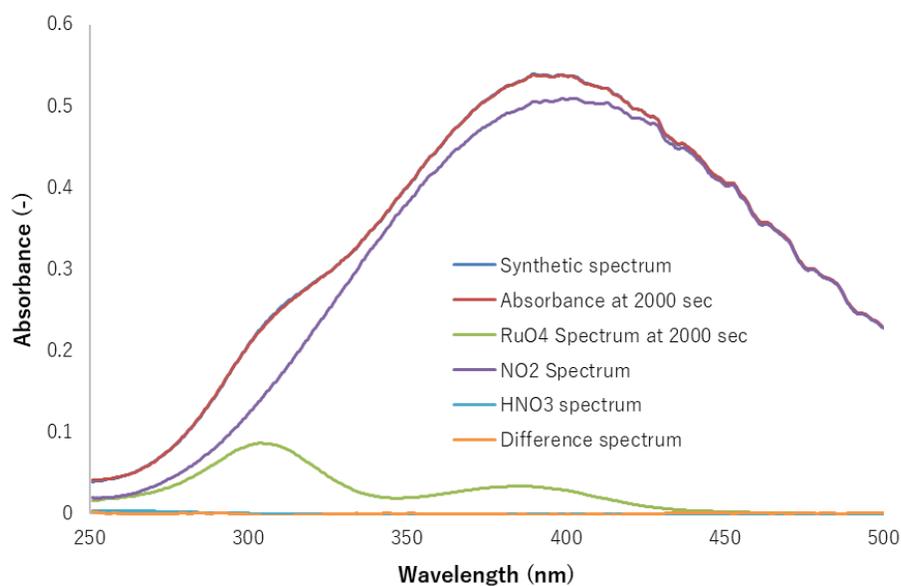


図 3.77 スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO₃-130, 2000 sec)

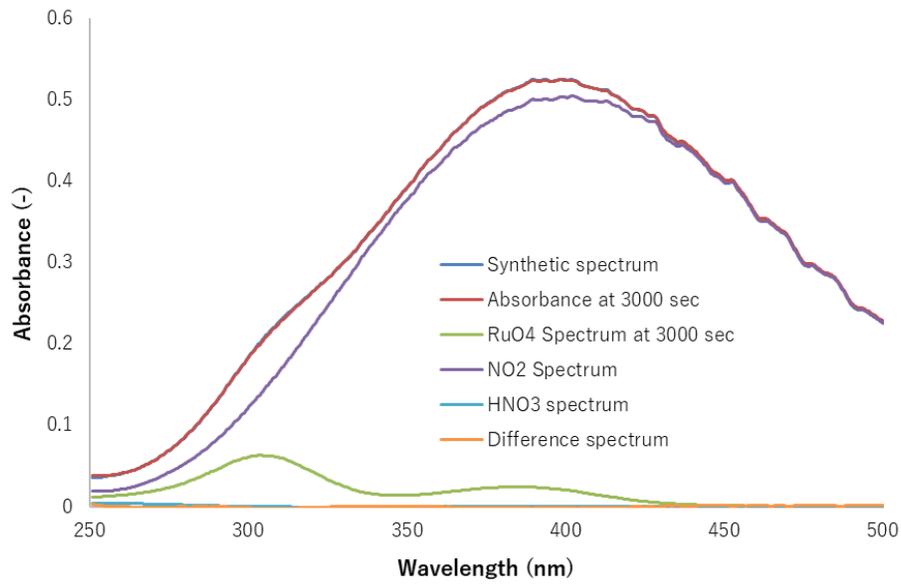


図 3.78 スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO₃-130, 3000 sec)

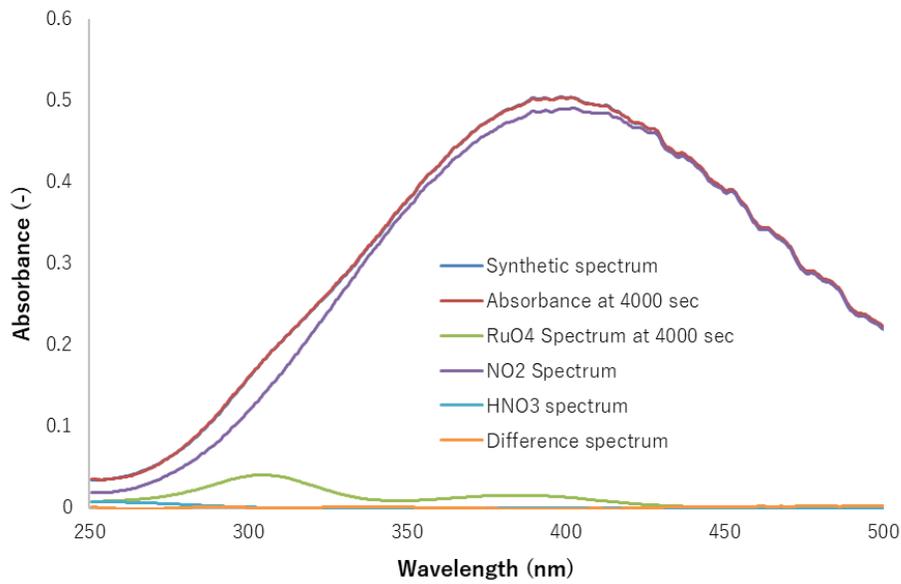


図 3.79 スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO₃-130, 4000 sec)

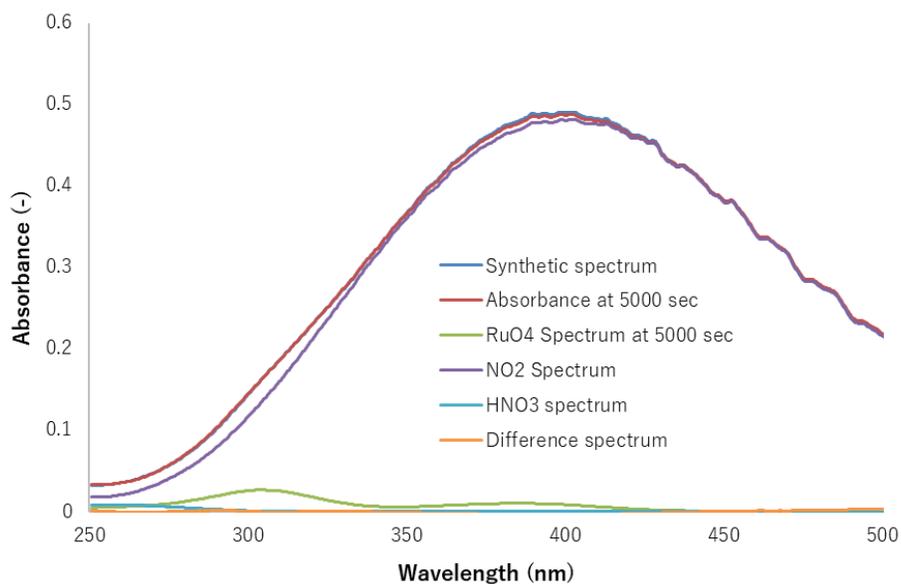


図 3.80 スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO₃-130, 5000 sec)

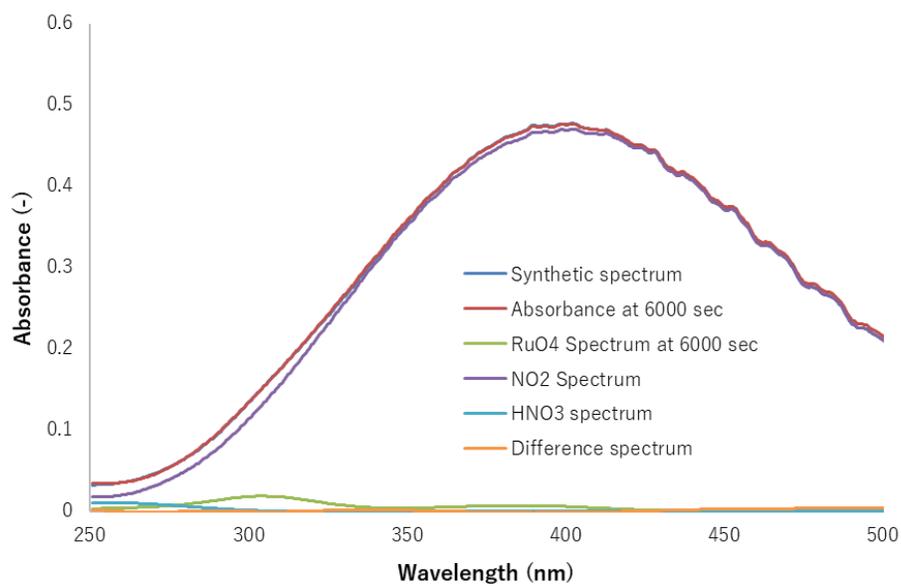


図 3.81 スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO₃-130, 6000 sec)

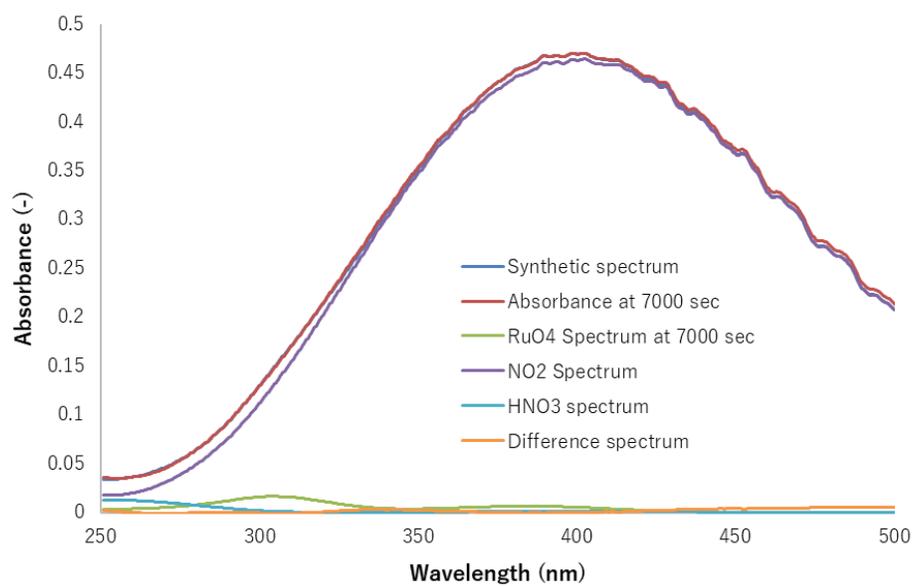


図 3.82 スペクトル分離結果 (SUS304L-HNO₃-130, 7000 sec)

SUS304L-NO_x-130 (NO_xガス共存、130°C条件)

SUS304L-NO_x-130 は、板状の SUS304L を検体とし、NO_x ガス共存下、温度 130 °C で実施した試験である。図 3.83 に、吸収スペクトルの経時変化を、図 3.84 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.85～図 3.91 に示す。SUS304 を用いた試験と同様に、RuO₄ の減少は観測されるものの、その速度は概ね空気や硝酸蒸気場合と同程度であった。

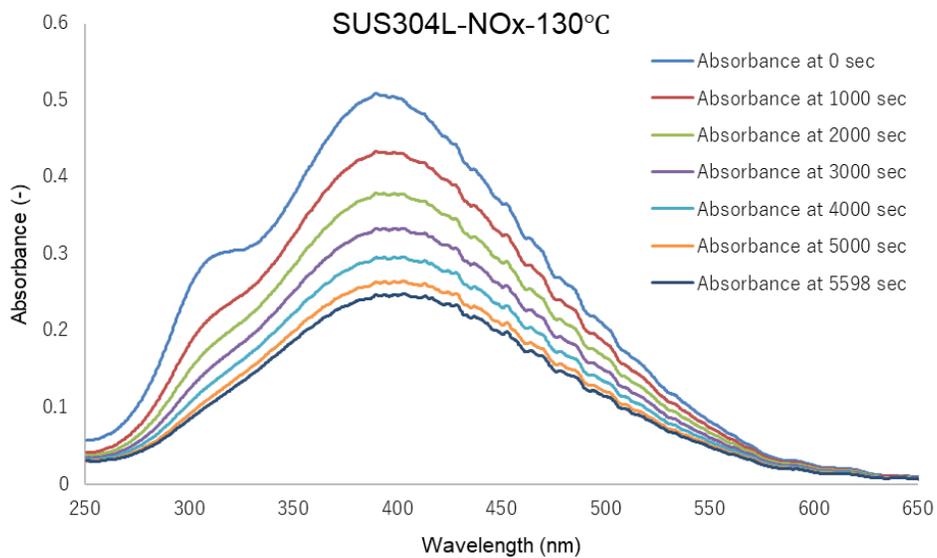


図 3.83 UV 吸収スペクトル経時変化(SUS304L-NO_x-130)

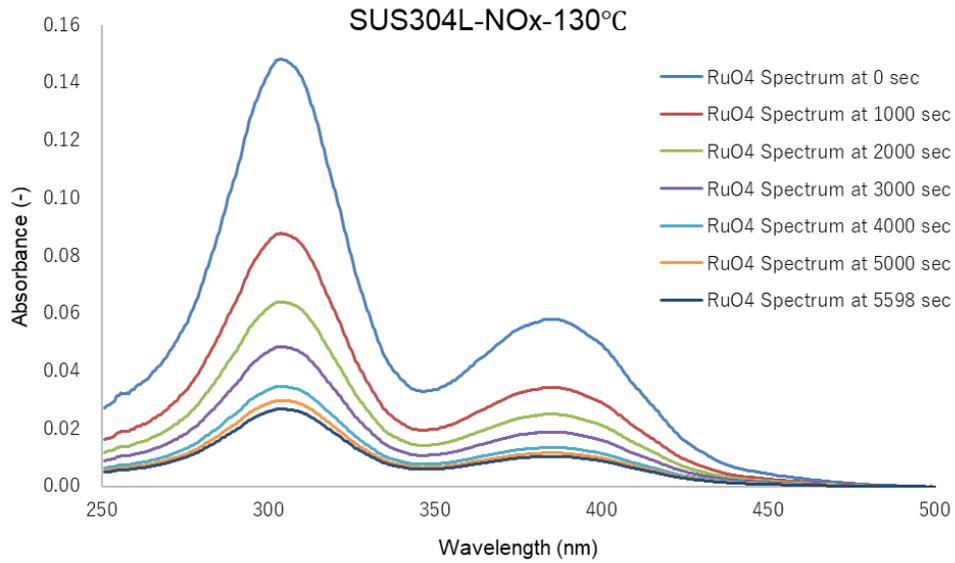


図 3.84 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (SUS304L-NO_x-130)

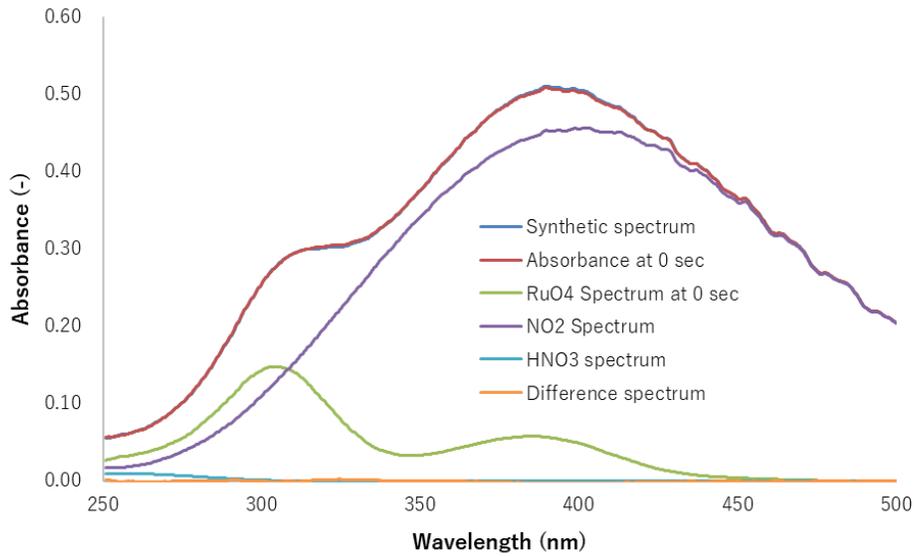


図 3.85 スペクトル分離結果 (SUS304L-NO_x-130, 0 sec)

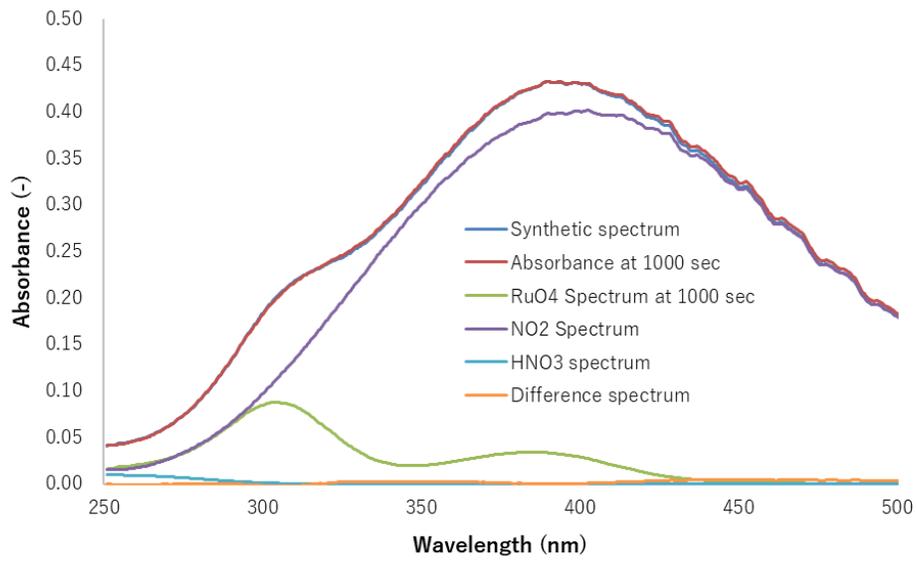


図 3.86 スペクトル分離結果 (SUS304L-NO_x-130, 1000 sec)

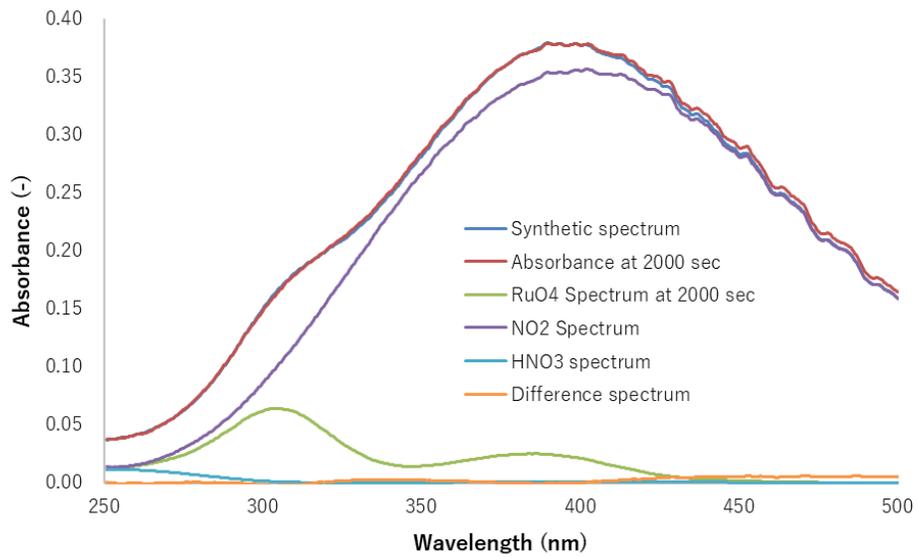


図 3.87 スペクトル分離結果 (SUS304L-NO_x-130, 2000 sec)

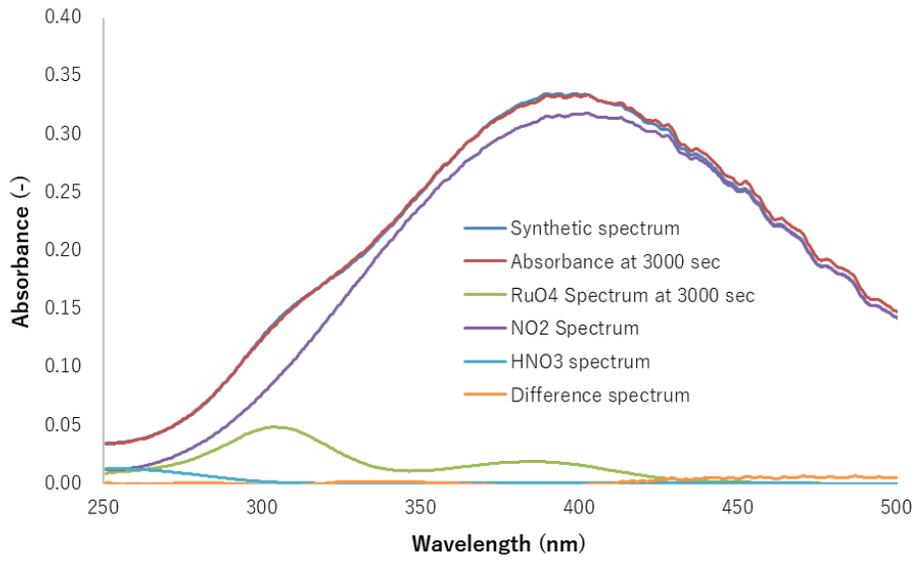


図 3.88 スペクトル分離結果 (SUS304L-NO_x-130, 3000 sec)

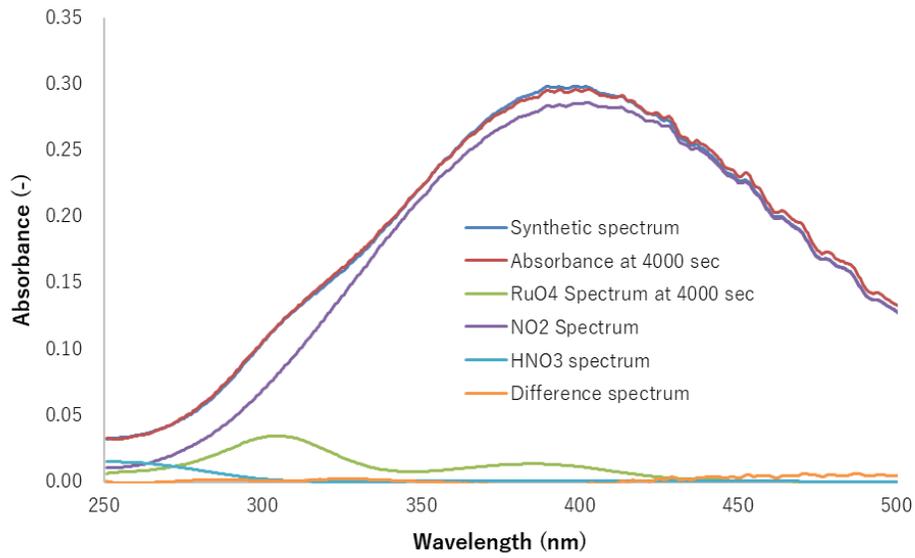


図 3.89 スペクトル分離結果 (SUS304L-NO_x-130, 4000 sec)

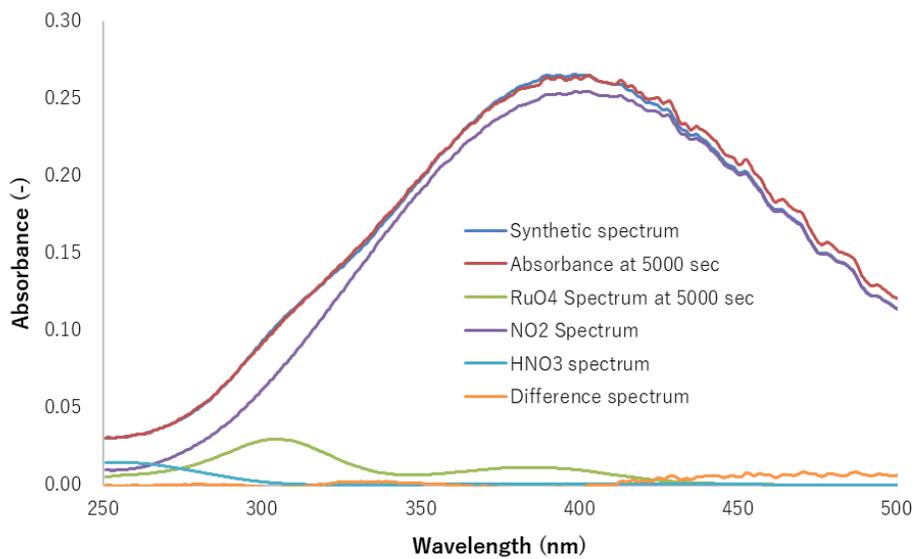


図 3.90 スペクトル分離結果 (SUS304L-NO_x-130, 5000 sec)

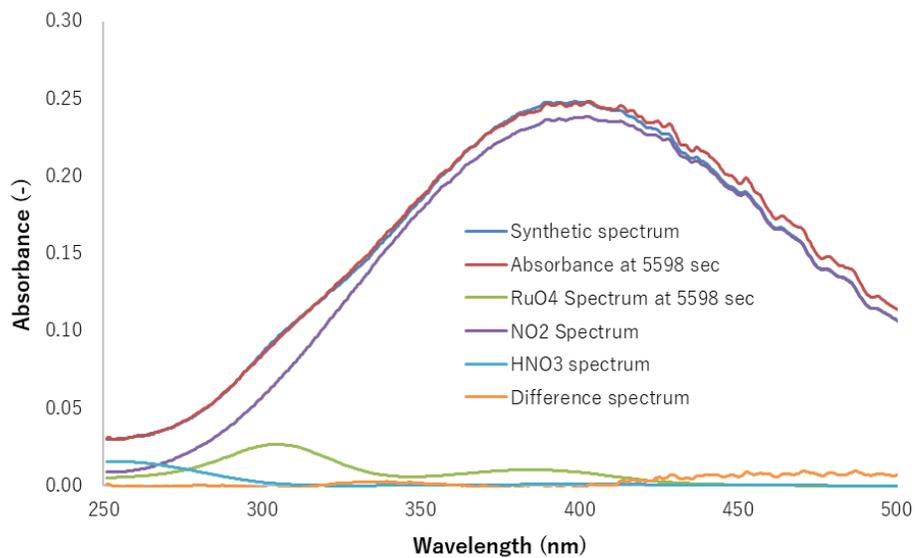


図 3.91 スペクトル分離結果 (SUS304L-NO_x-130, 5598 sec)

3.3.3.3 RuO₄の減少挙動 (SUS304L)

SUS304L 板を用いた Ru 沈着試験について、RuO₄ の減少挙動を図 3.92 に示す。何れの試験においても RuO₄ の減少が経時的に観測された。RuO₄ の分解は NO_x 雰囲気 > 硝酸蒸気雰囲気であり、共存ガスによる RuO₄ 安定化効果も観察された。供給 RuO₄ の半分が分解するのに数千秒を要するという挙動は、SUS304 (図 3.61) と同様のものではあった。

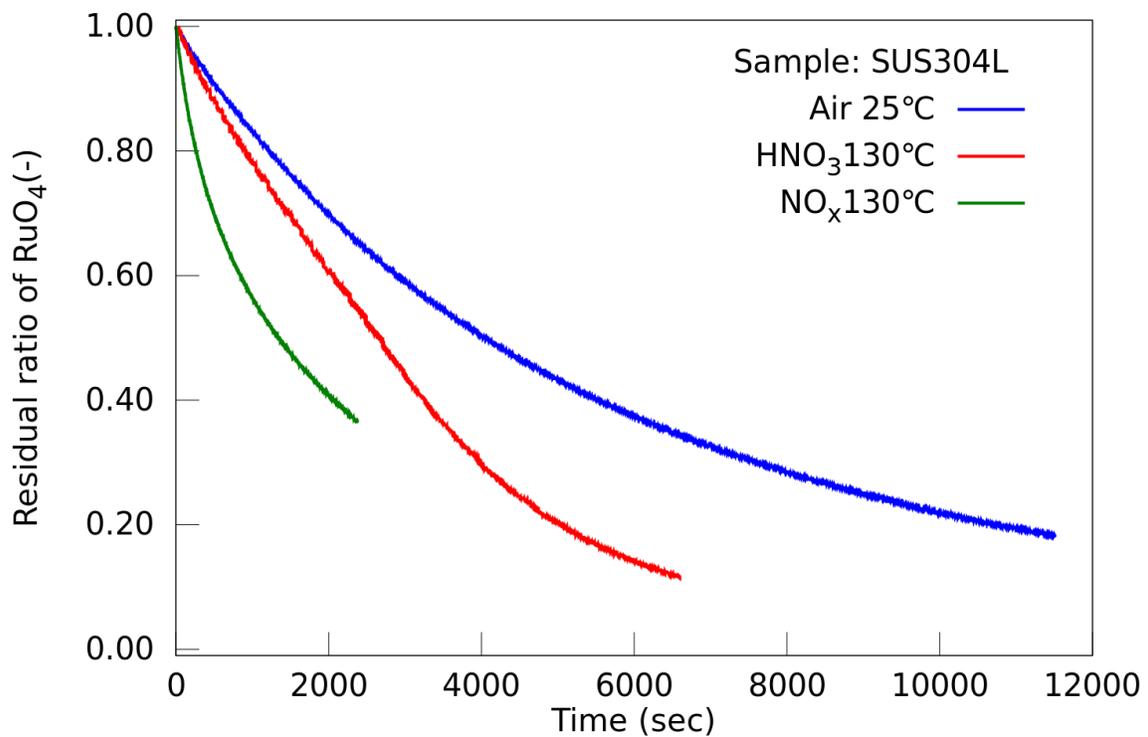


図 3.92 RuO₄ の減少挙動 (SUS304L に対する沈着挙動) と共存ガスの影響

3.3.3.4 検体の外観変化 (SUS304L)

図 3.93 は、試験前後の SUS304L 板の様子である。試験前後での外観の違いや、裏表での沈着状況の違いは不明瞭であった。

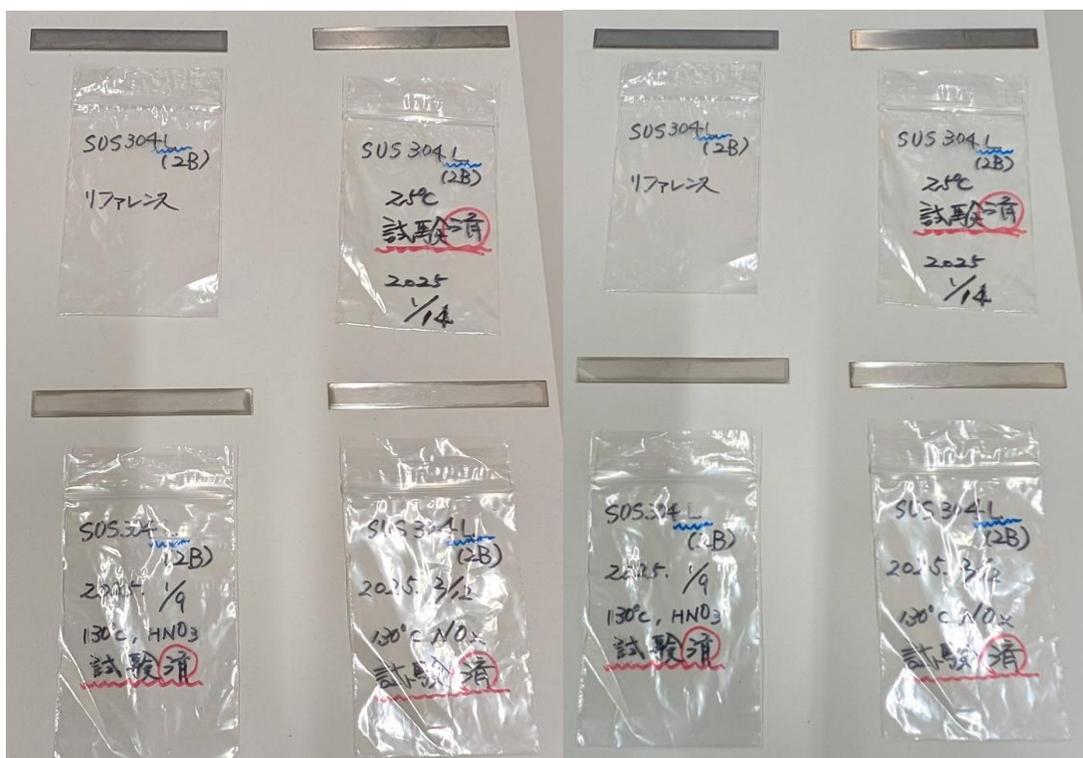


図 3.93 Ru 沈着に伴う検体の外観変化 (SUS304)

3.3.4 ペイント材を用いた試験

3.3.4.1 UV 分光分析の結果

Paint-Air-25 (空气中、25°C 条件)

Paint-Air-25 は、鉄板にペイント材を塗布したものを検体とし、乾燥空气中、温度 25 °C で実施した試験である。図 3.94 に吸収スペクトルの経時変化を、図 3.95 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.96～図 3.103 に示す。本試験では NO_x 等は生成しない条件であるが、その他の外乱要因（窓材への RuO₂ の沈着など）の影響の有無を検証するために実施した。ガラスや SUS と比較して RuO₄ の分解速度は 10 倍以上早く、5 分程度で供給 RuO₄ の全量が消失した。

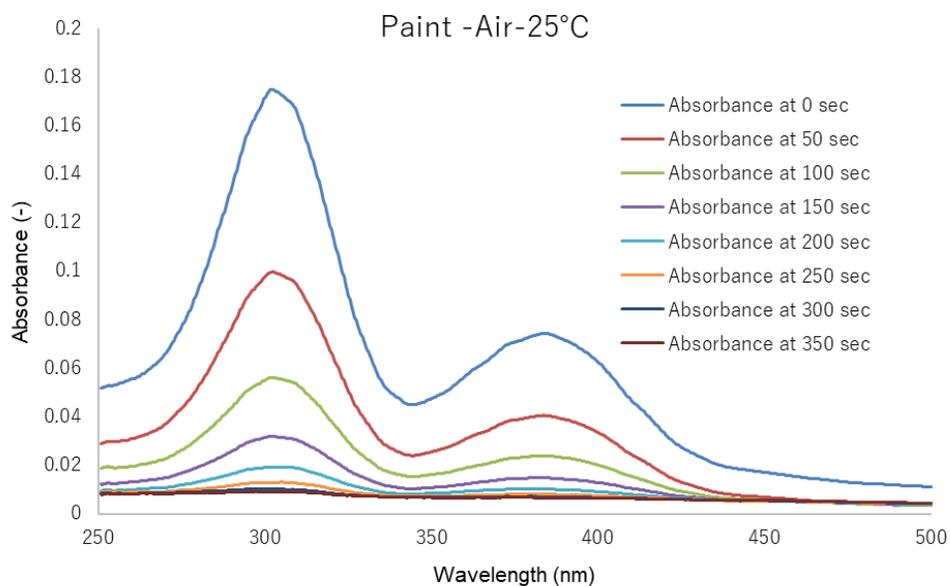


図 3.94 UV 吸収スペクトル経時変化(Paint-Air-25)

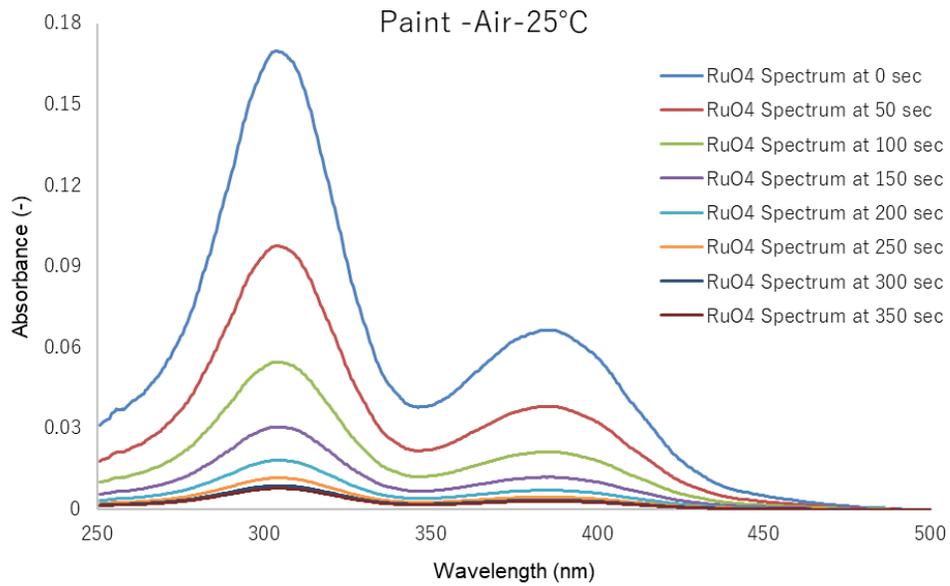


図 3.95 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Paint-Air-25)

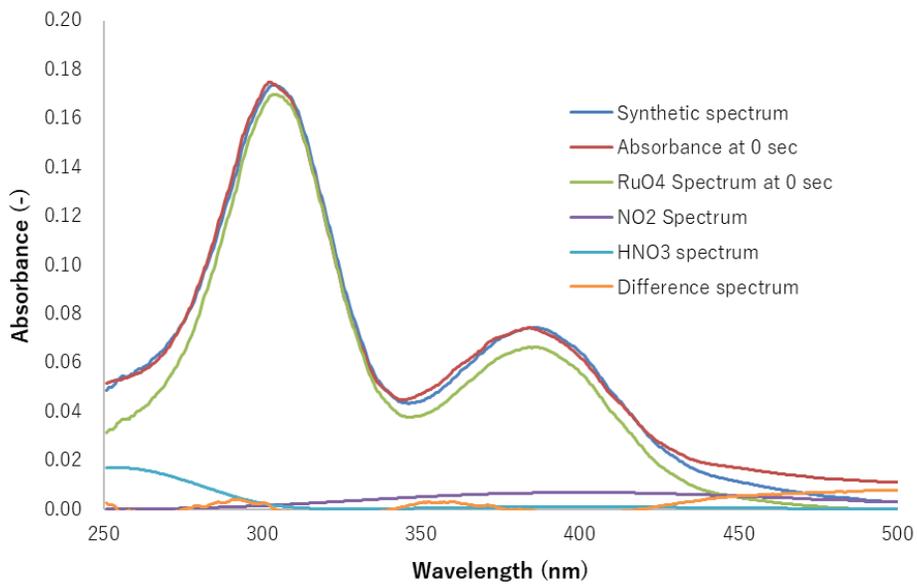


図 3.96 スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 0 sec)

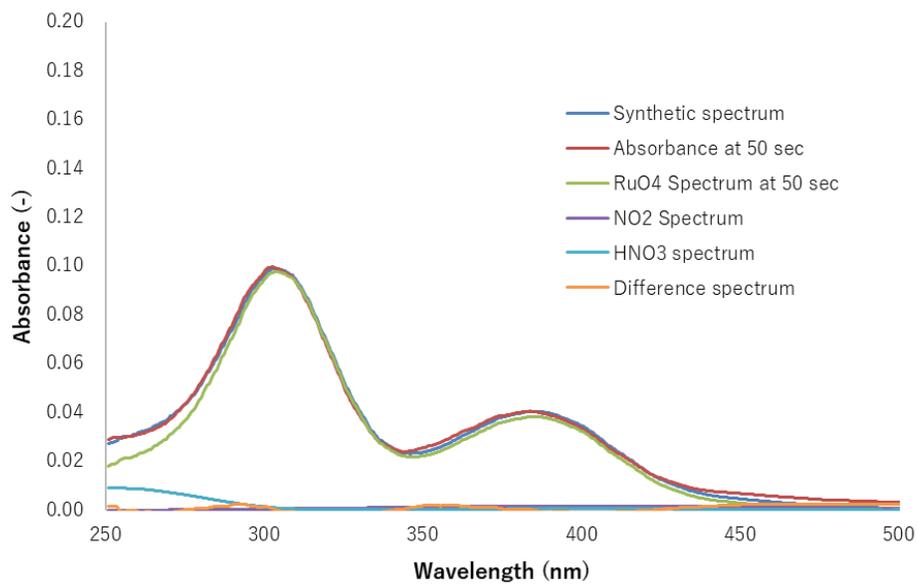


図 3.97 スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 50 sec)

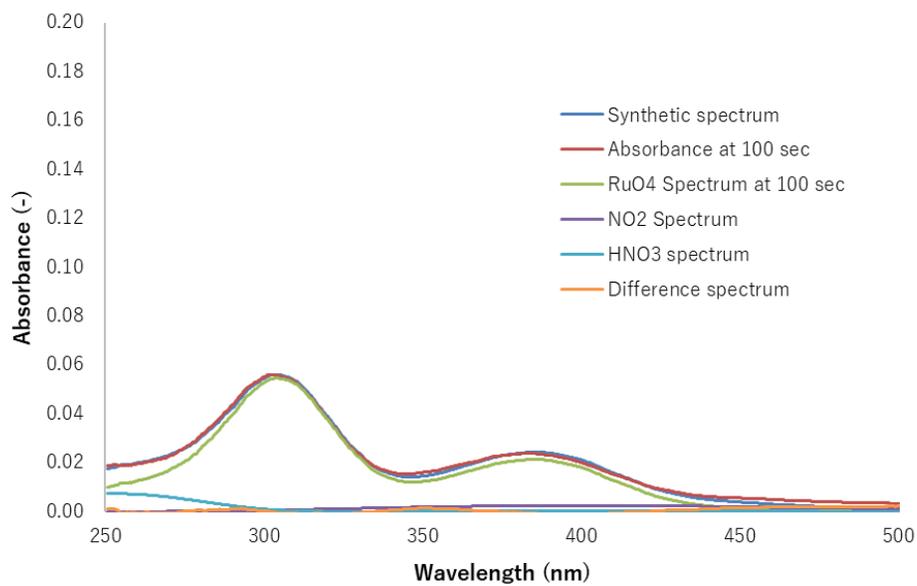


図 3.98 スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 100 sec)

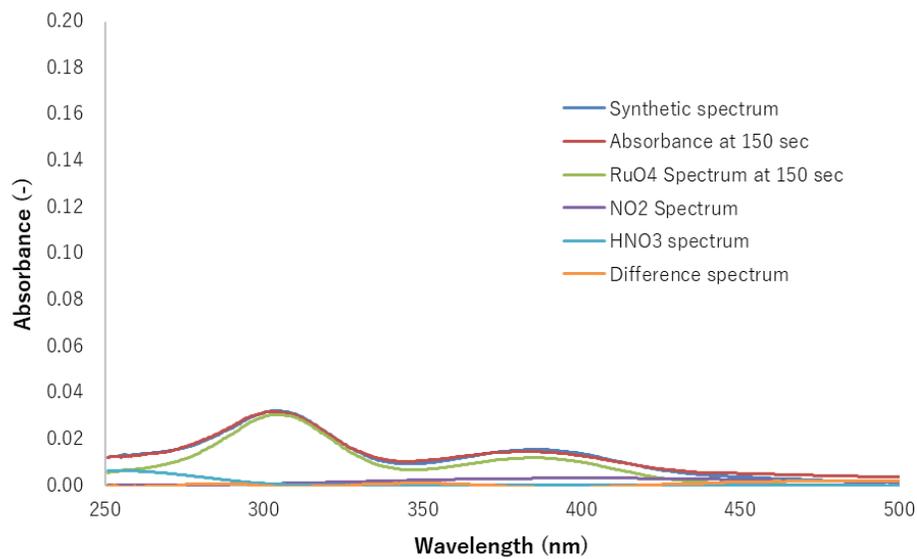


図 3.99 スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 150 sec)

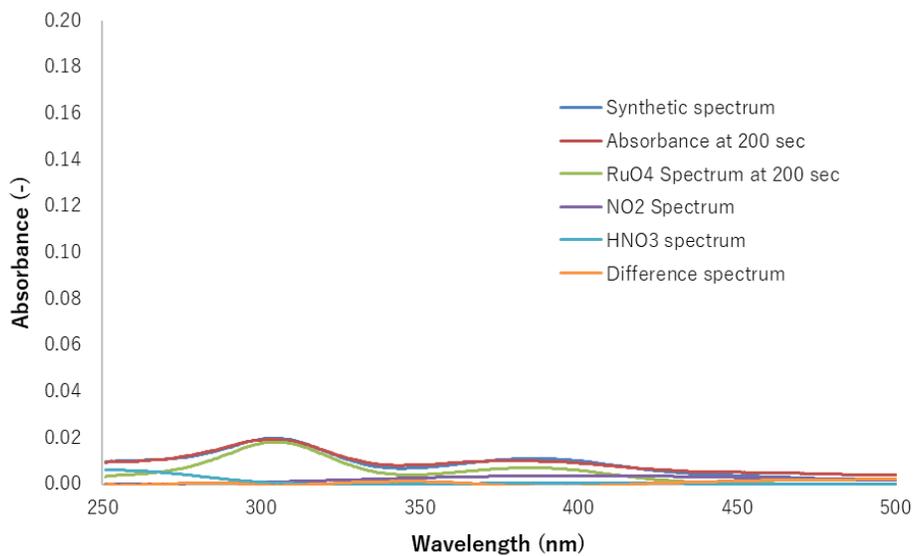


図 3.100 スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 200 sec)

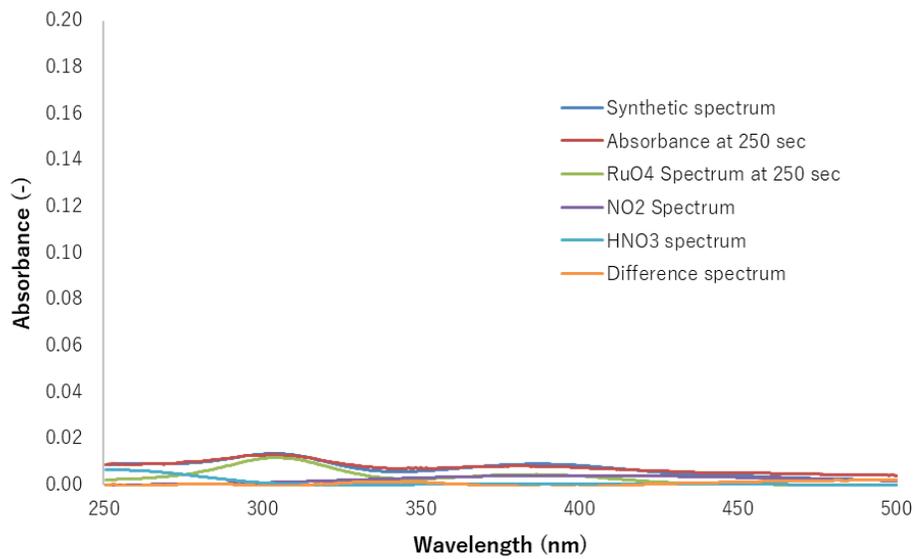


図 3.101 スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 250 sec)

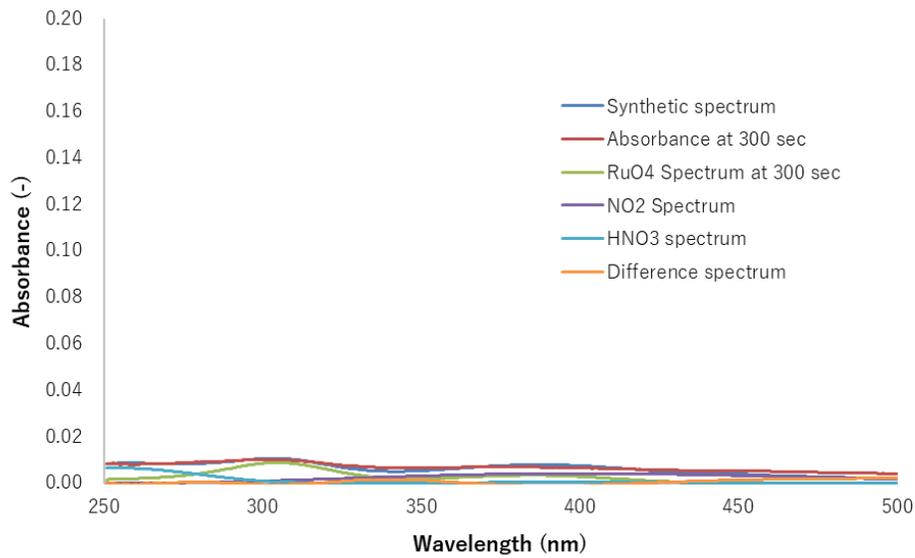


図 3.102 スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 300 sec)

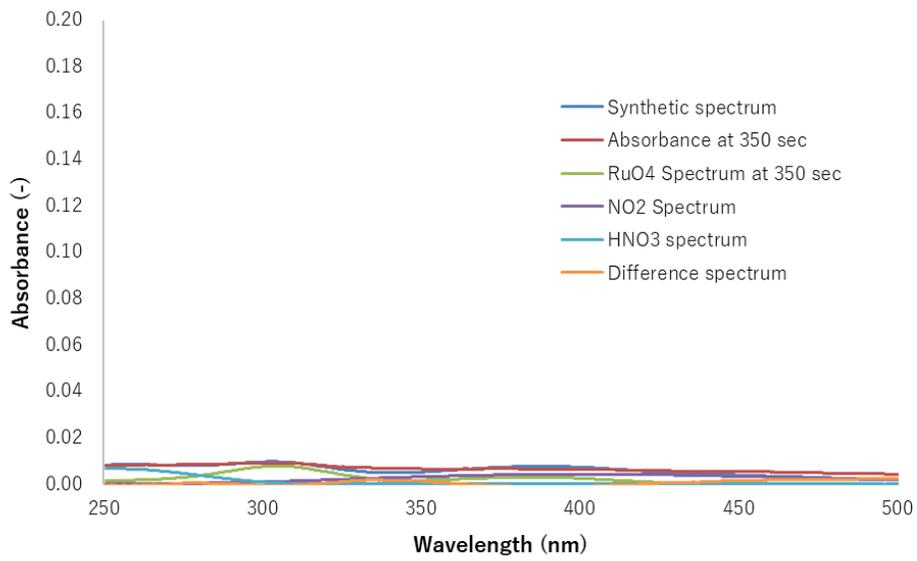


図 3.103 スペクトル分離結果 (Paint-Air-25, 350 sec)

Paint-HNO₃-130 (硝酸蒸気共存、130°C 条件)

Paint-HNO₃-130 は、ペイント材を検体とし、硝酸蒸気共存下、温度 130 °C で実施した試験である。図 3.104 に UV 吸収スペクトルの経時変化を、図 3.105 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.106～図 3.113 に示す。取得スペクトルの S/N 比が他の試験と比較して悪いが、RuO₄ は速やかに分解し、10 秒程度で全量が消失した。2.3.4.3 で後述するように、試験後のガラス容器には、検体の周囲に黒色沈殿が見られた。このことは、ペイント材が硝酸蒸気との接触や加熱によって分解し、その分解成分と RuO₄ が反応していた可能性も示唆される。

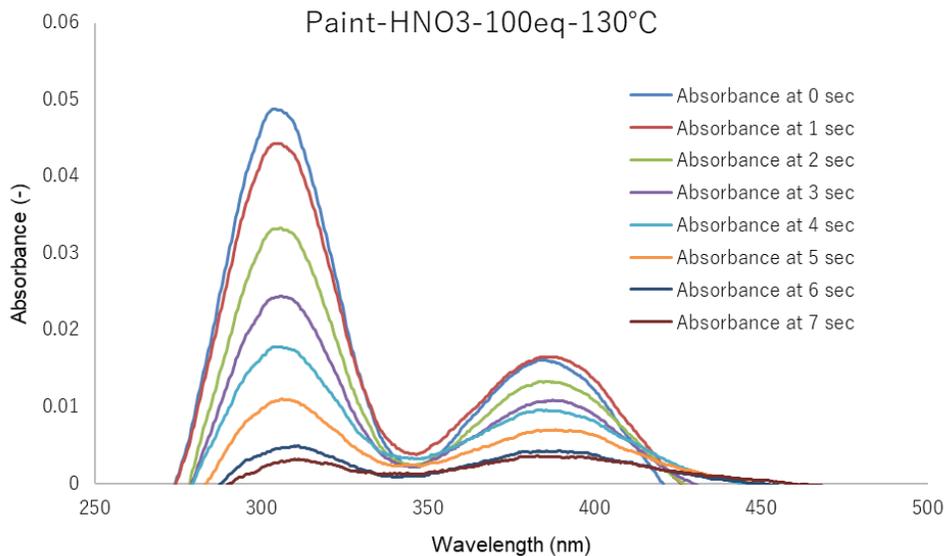


図 3.104 UV 吸収スペクトル経時変化(Paint-HNO₃-130)

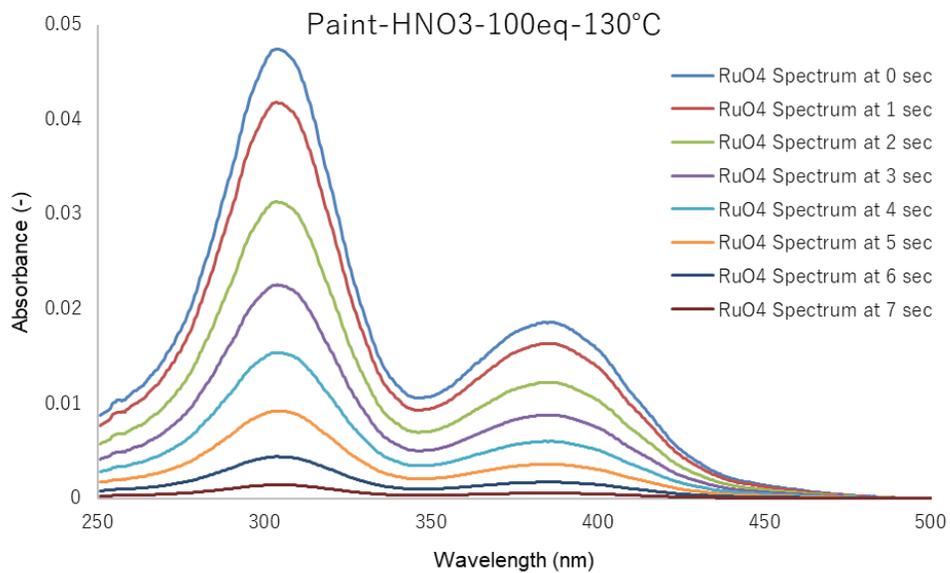


図 3.105 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Paint-HNO₃-130)

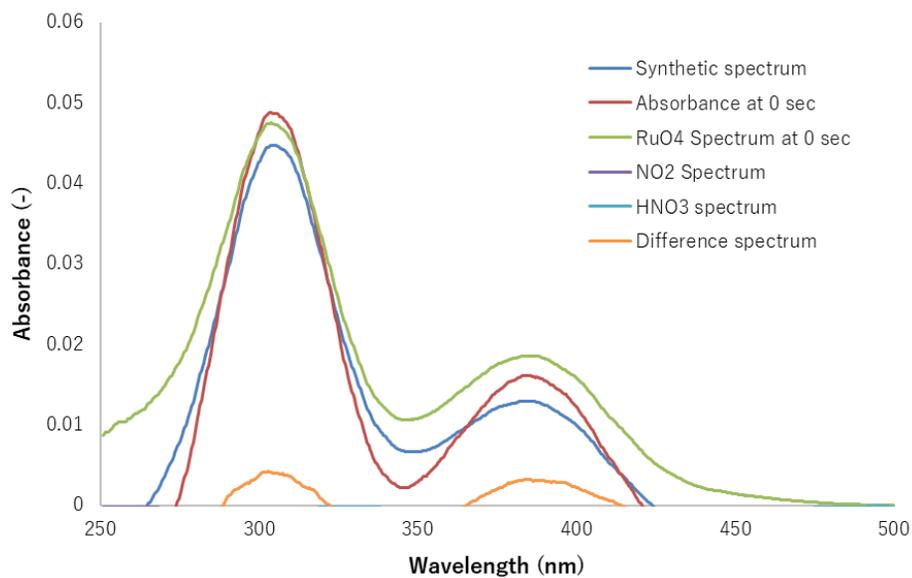


図 3.106 スペクトル分離結果 (Paint-HNO₃-130, 0 sec)

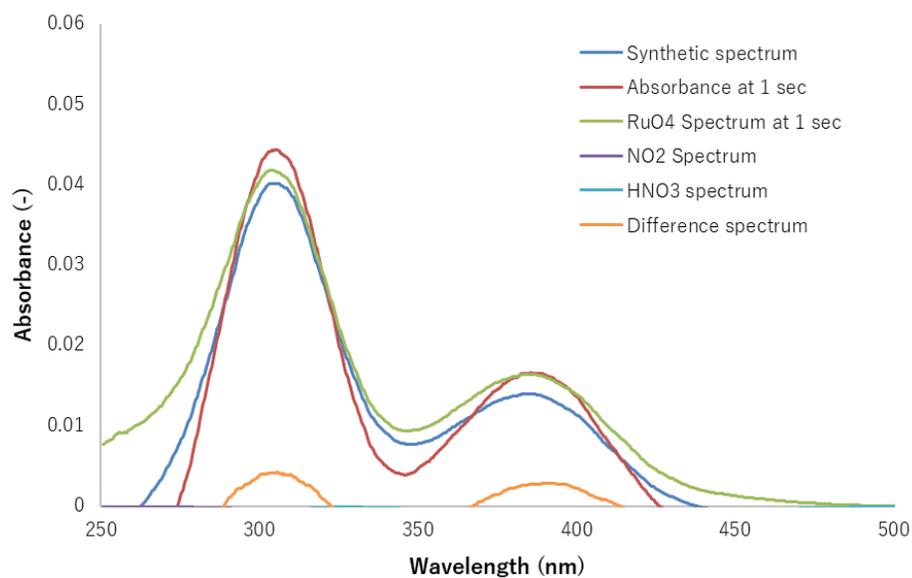


図 3.107 スペクトル分離結果 (Paint-HNO₃-130, 1 sec)

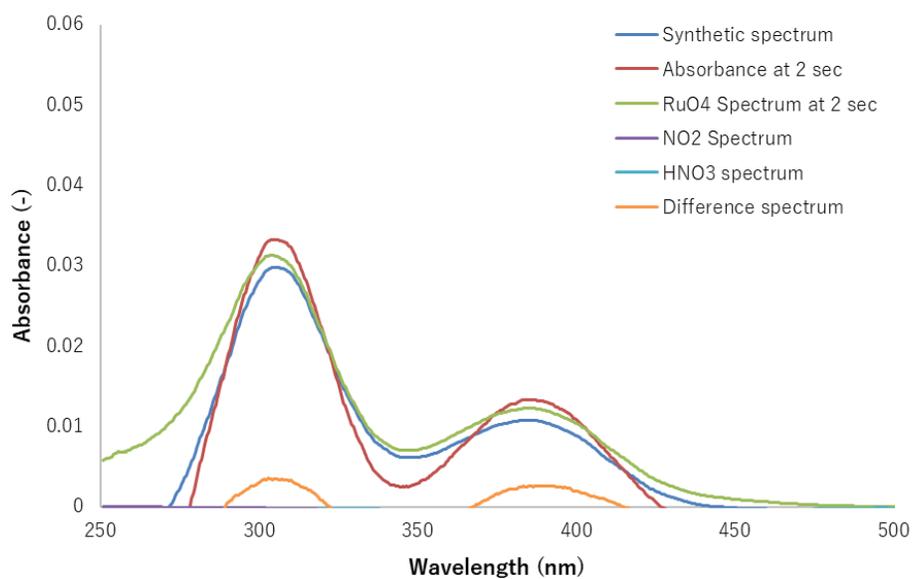


図 3.108 スペクトル分離結果 (Paint-HNO₃-130, 2 sec)

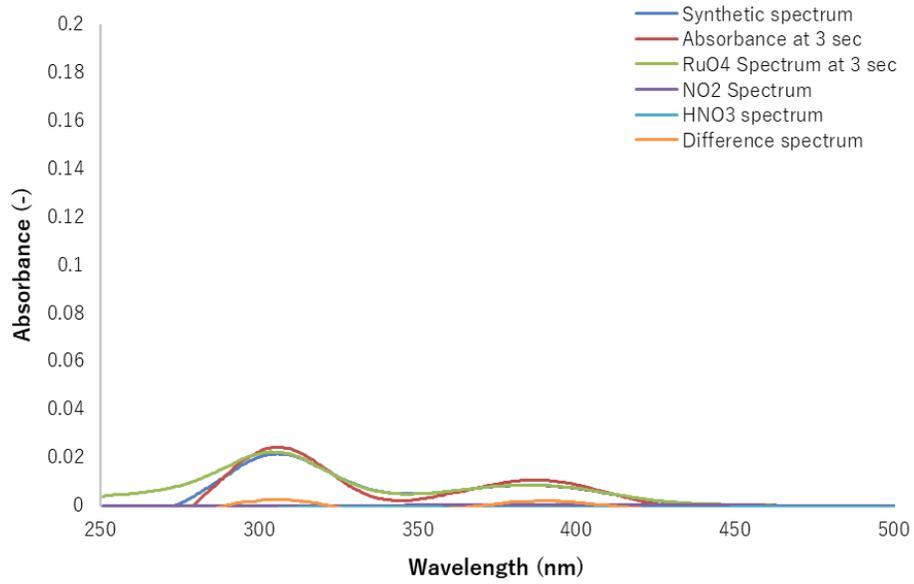


図 3.109 スペクトル分離結果 (Paint-HNO₃-130, 3 sec)

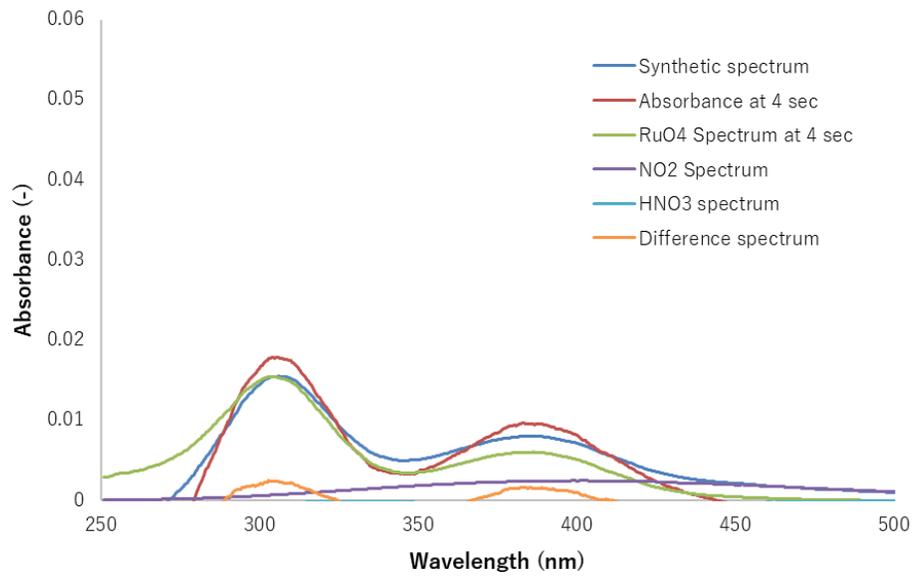


図 3.110 スペクトル分離結果 (Paint-HNO₃-130, 4 sec)

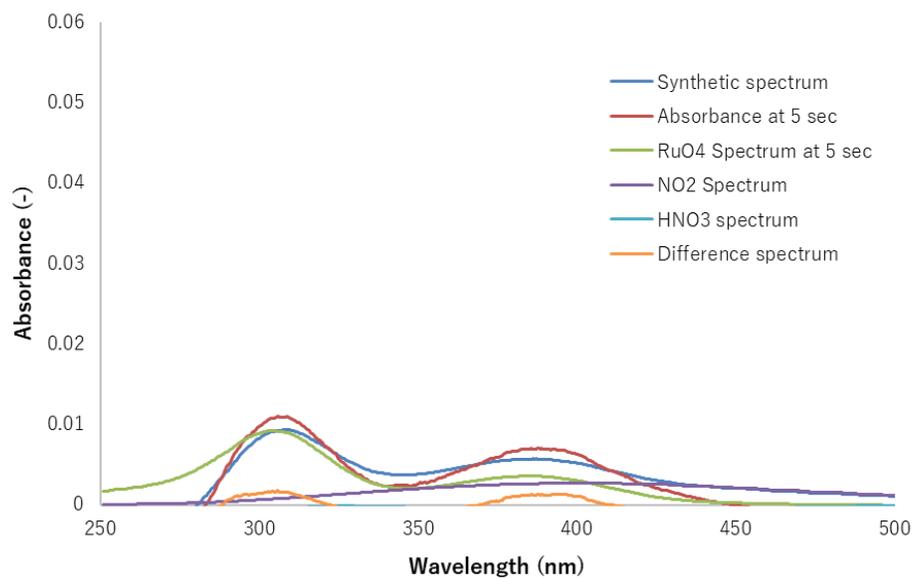


図 3.111 スペクトル分離結果 (Paint-HNO₃-130, 5 sec)

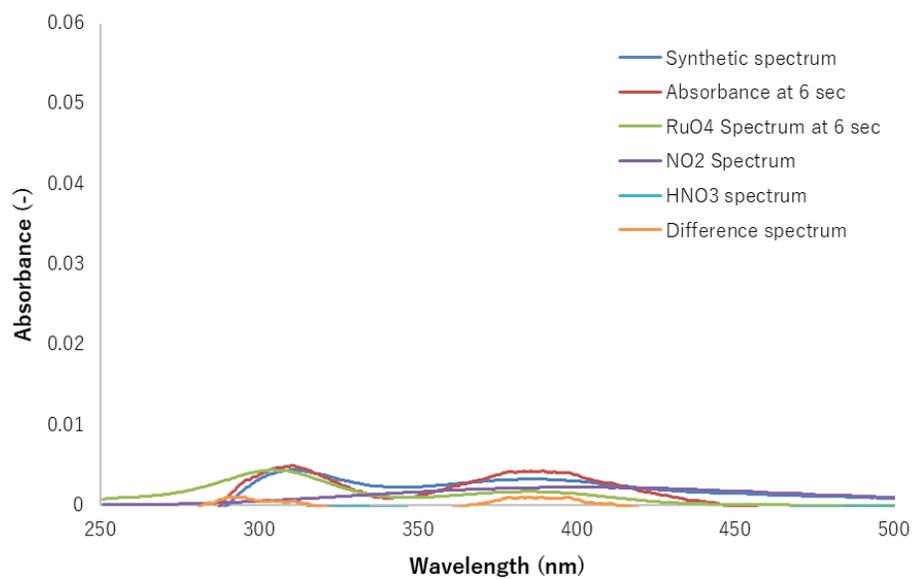


図 3.112 スペクトル分離結果 (Paint-HNO₃-130, 6 sec)

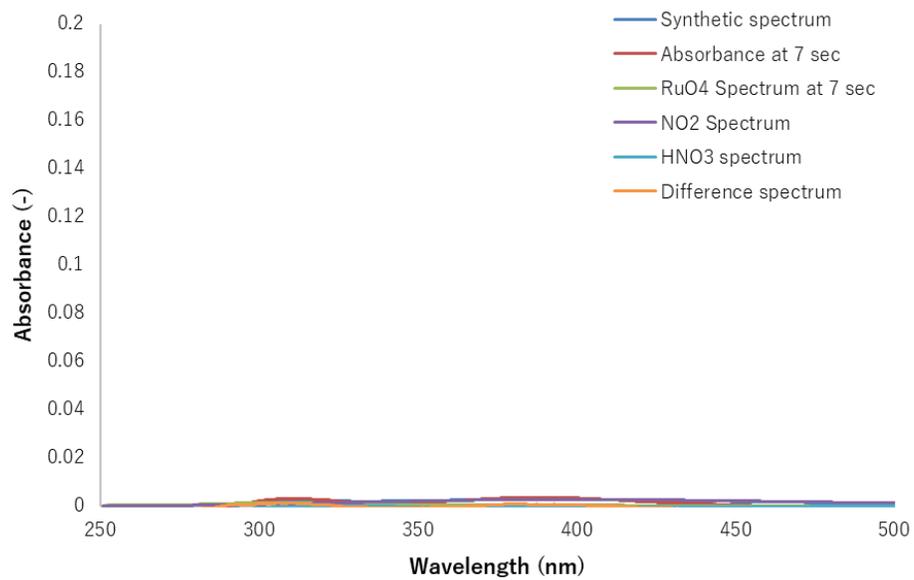


図 3.113 スペクトル分離結果 (Paint-HNO₃-130, 7 sec)

Paint-NO_x-130 (NO_xガス共存、130°C条件)

Paint-NO_x-130 は、ペイント材を検体とし、NO_xガス共存下、温度 130 °C で実施した試験である。図 3.114 に、吸収スペクトルの経時変化を、図 3.115 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.116～図 3.120 に示す。取得スペクトルの S/N 比が他の試験と比較して悪いが、RuO₄ の減少挙動を評価することが可能であった。吸光度がマイナスの値を示している場合があるのは、NO_x供給後の UV スペクトルを標準点（ゼロ点）として設定した後に RuO₄ を供給しているためである。これは RuO₄ の減少挙動を明確に示すことや、スペクトル分離時の計算精度を向上させることを目的としている。NO_x を添加した本試験が、ペイント材を検体とした試験では最も RuO₄ が安定に存在した。

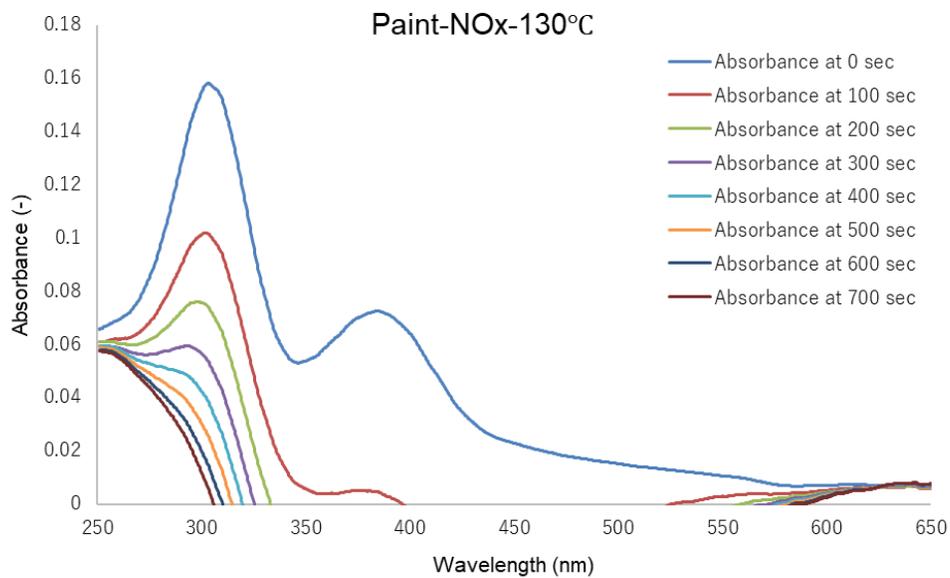


図 3.114 UV 吸収スペクトル経時変化(Paint-NO_x-130)

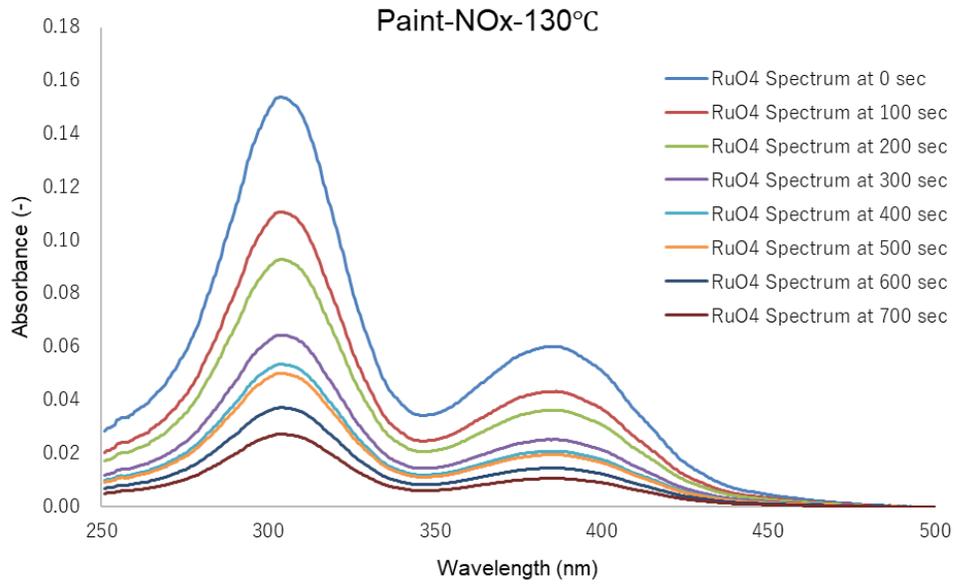


図 3.115 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Paint-NO_x-130)

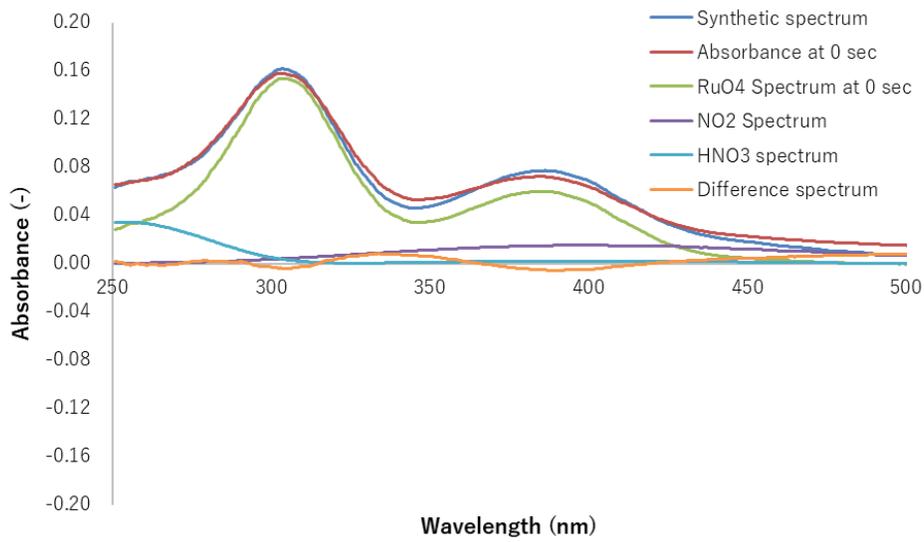


図 3.116 スペクトル分離結果 (Paint-NO_x-130, 0 sec)

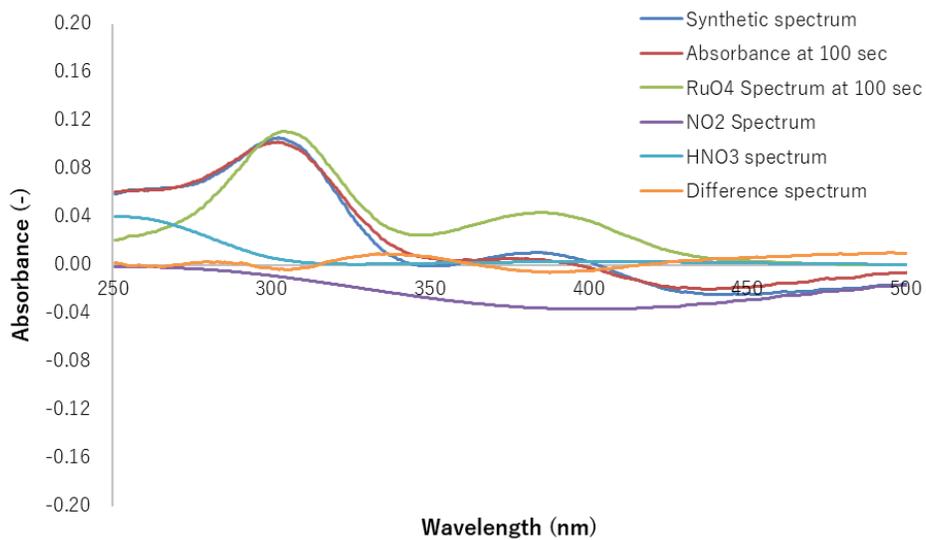


図 3.117 スペクトル分離結果 (Paint-NO_x-130, 100 sec)

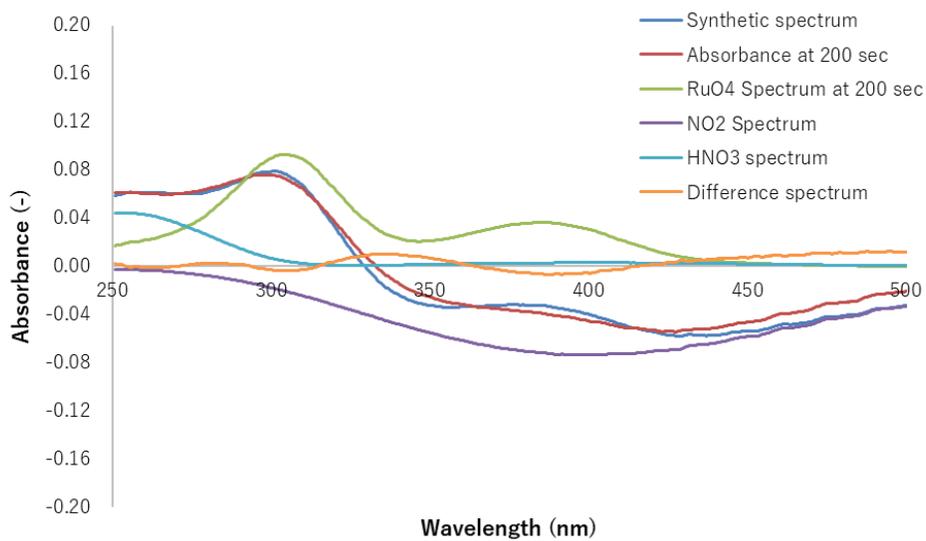


図 3.118 スペクトル分離結果 (Paint-NO_x-130, 200 sec)

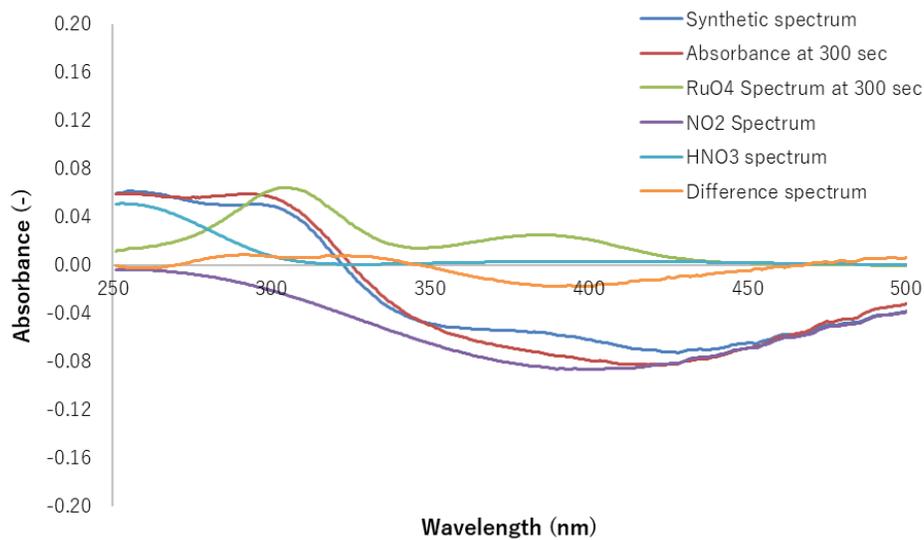


図 3.119 スペクトル分離結果 (Paint-NO_x-130, 300 sec)

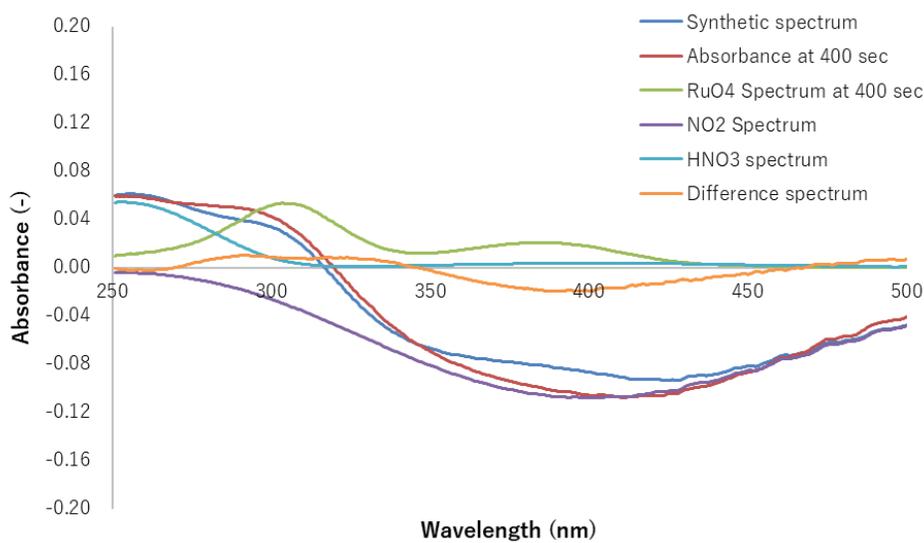


図 3.120 スペクトル分離結果 (Paint-NO_x-130, 400 sec)

3.3.4.2 RuO₄の減少挙動（ペイント）

ペイント材を用いた Ru 沈着試験について、RuO₄の減少挙動を図 3.121 に示す。全ての試験で RuO₄の減少が経時的に観測された。硝酸蒸気を添加した試験での RuO₄の減少は極めて顕著であった。硝酸蒸気による分解とオフガスの発生による影響と考えられる。また、NO_x雰囲気では RuO₄の減少が遅いことが分かる。硝酸蒸気のように気相中の RuO₄を安定化する成分であっても、ペイント材では腐食性ガスとして振る舞い、結果として RuO₄の分解を促進し得ることが分かる。NO_x共存での試験では、300-400 秒付近で結果が変動しているが、これはスペクトル分離計算に用いたアルゴリズム（L-BFGS-B）に原因があると考えられる。L-BFGS-B法による最適化と、総当たり法を検討したが、総当たり法では 800 秒以降の RuO₄の減少をほぼゼロと評価してしまう問題があるため、L-BFGS-B法を採用している。

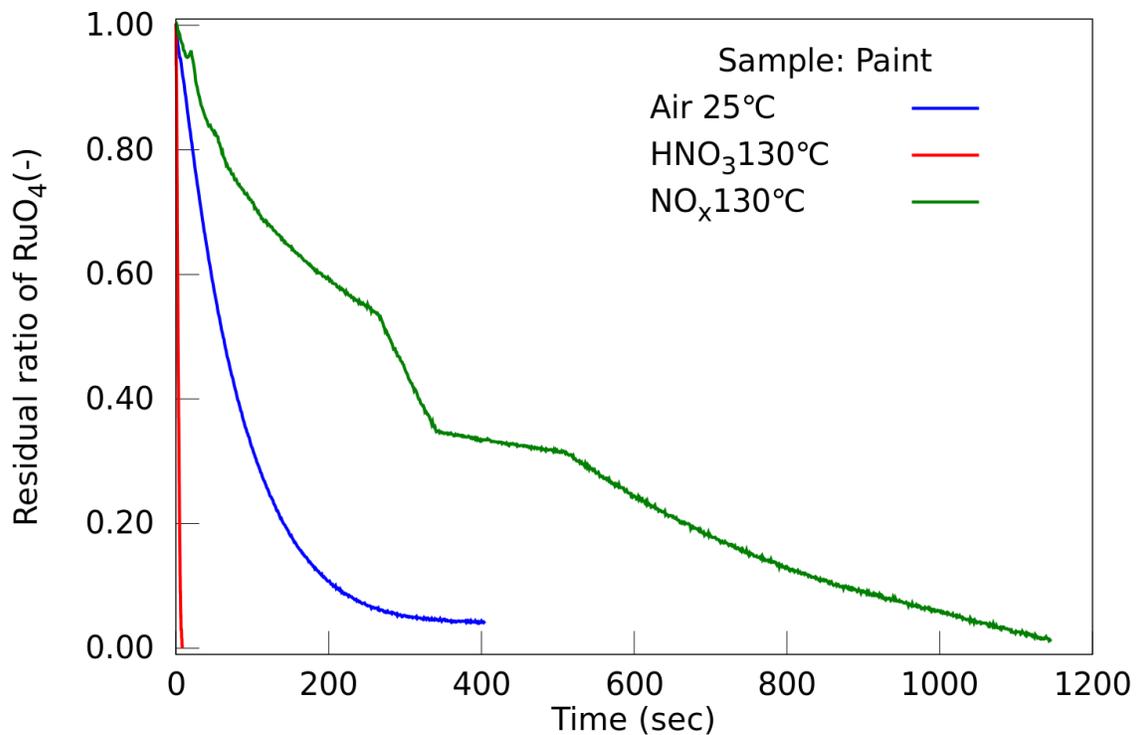


図 3.121 RuO₄の減少挙動（ペイント材に対する沈着挙動）と共存ガスの影響

3.3.4.3 検体の外観変化（ペイント）

図 3.122 は、試験前後のペイント材の様子である。Paint-Air-25 の試験では、試験系を定常状態にするために RuO_4 を供給する途中でも Ru の沈着が進行し、黒色の沈着が明瞭に観察された。裏面の沈着は表面と比べて非常に少なく、供給 RuO_4 がセル内で拡散するよりも早く分解が進行したことが示唆された。

また、硝酸蒸気のみを供給し、ペイント材の劣化を評価したところ、一部が白く変色し光沢を失う程度の劣化が見られた。Paint- HNO_3 -130 や Paint- NO_2 -130 では、硝酸や熱によるペイント材の劣化（白化）と Ru の沈着（黒色沈着）の両方が観測された。

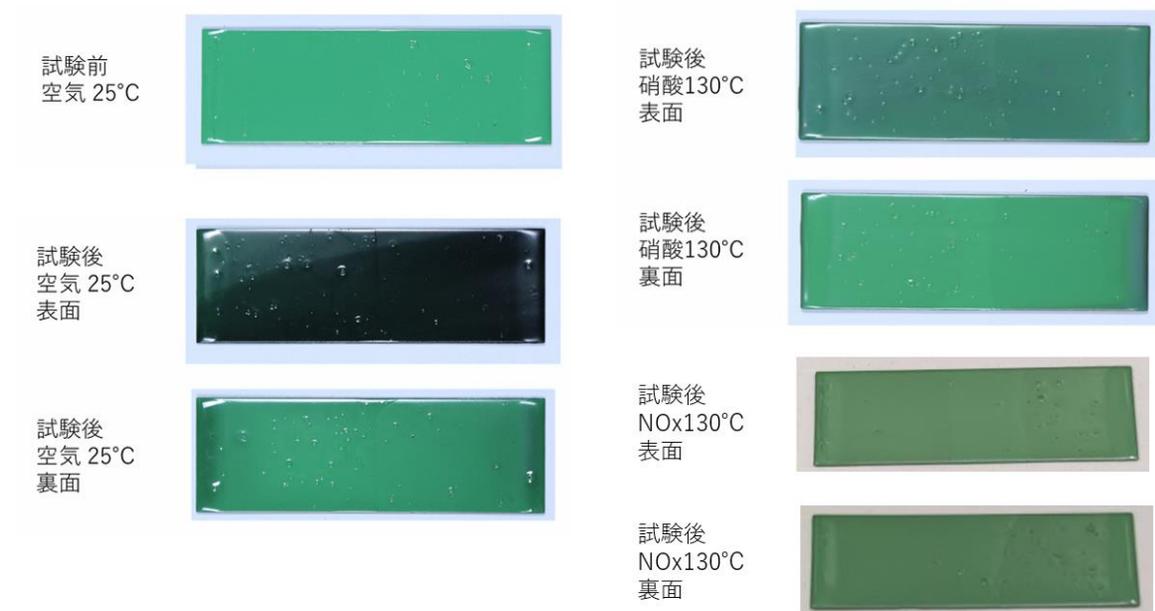


図 3.122 Ru 沈着に伴う検体の外観変化（ペイント）

3.3.5 RuO₂を用いた試験

3.3.5.1 UV分光分析の結果

RuO₂-Air-25 (空气中、25°C条件)

RuO₂-Air-25 は、ガラス板に RuO₂ 粉末を塗布したものを検体とし、乾燥空气中、温度 25 °C で実施した試験である。図 3.123 に吸収スペクトルの経時変化を、図 3.124 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.125～図 3.132 に示す。本試験では NO_x 等は生成しない条件であるが、その他の外乱要因（窓材への RuO₂ の沈着など）の影響の有無を検証するためにスペクトル分離を実施した。結果として、ガラス容器や SUS と同程度の RuO₄ 分解速度であった。

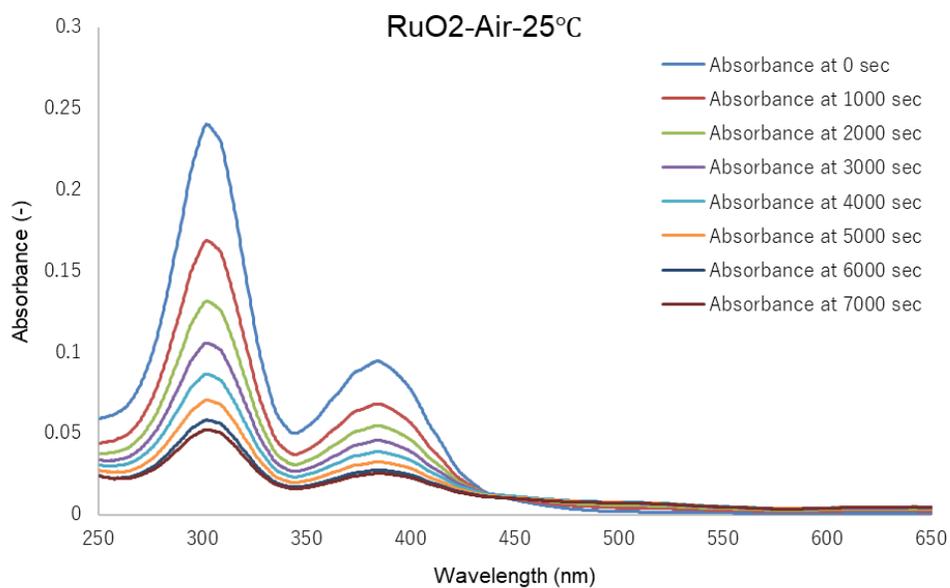


図 3.123 UV 吸収スペクトル経時変化(RuO₂-Air-25)

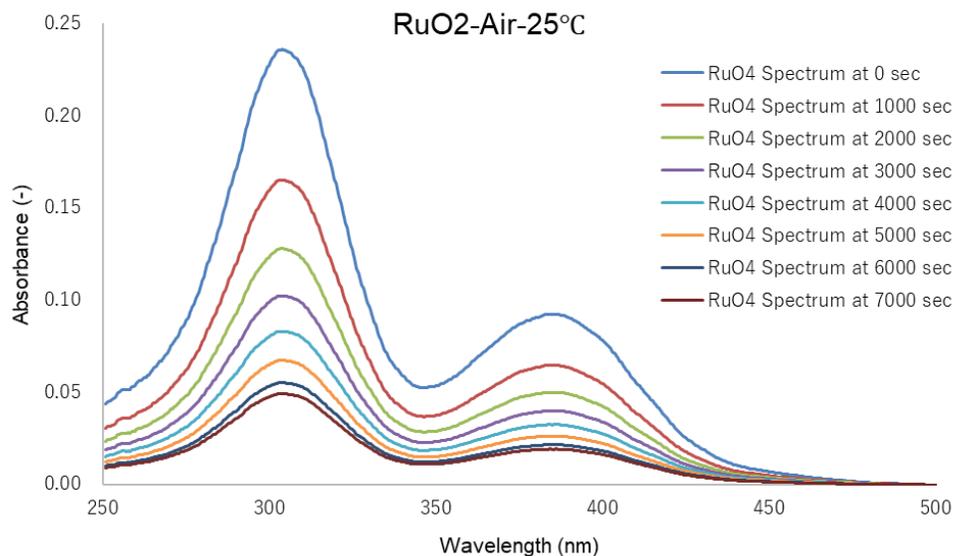


図 3.124 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (RuO₂-Air-25)

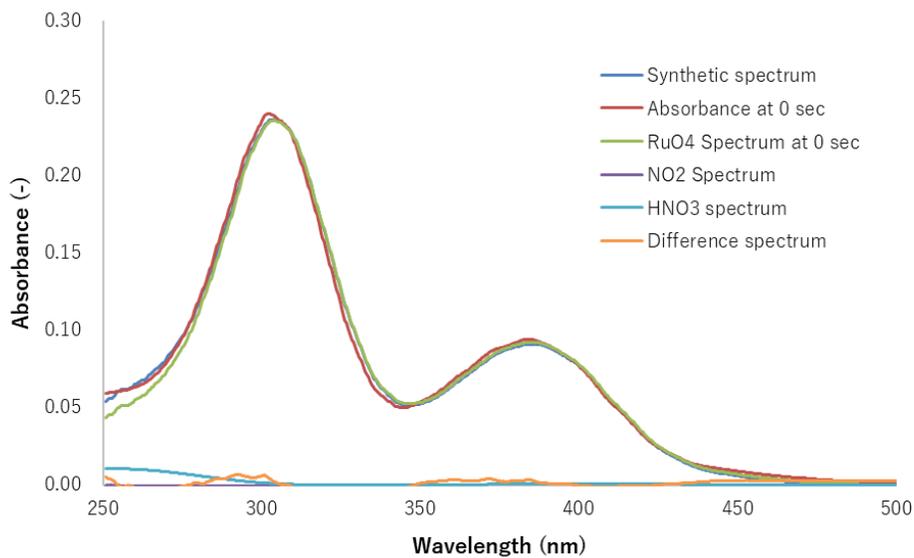


図 3.125 スペクトル分離結果 (RuO₂-Air-25, 0 sec)

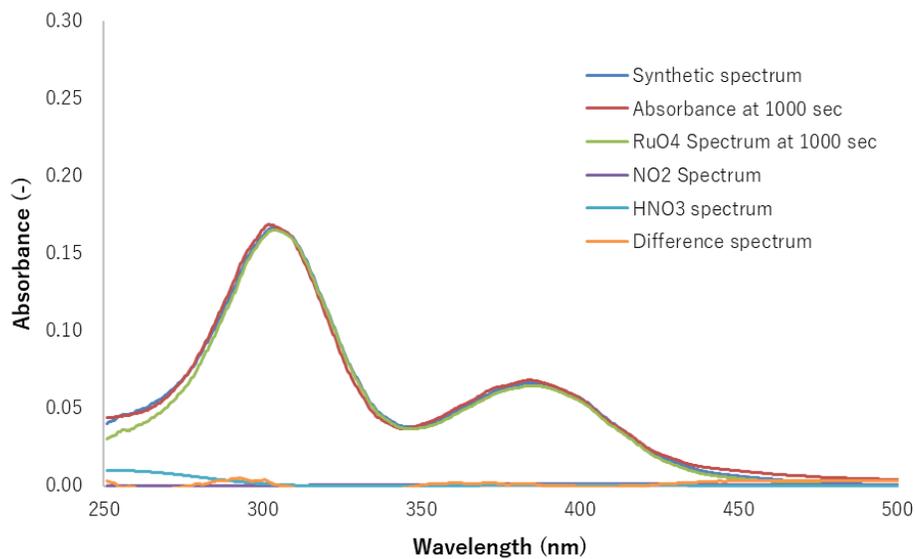


図 3.126 スペクトル分離結果 (RuO₂-Air-25, 1000 sec)

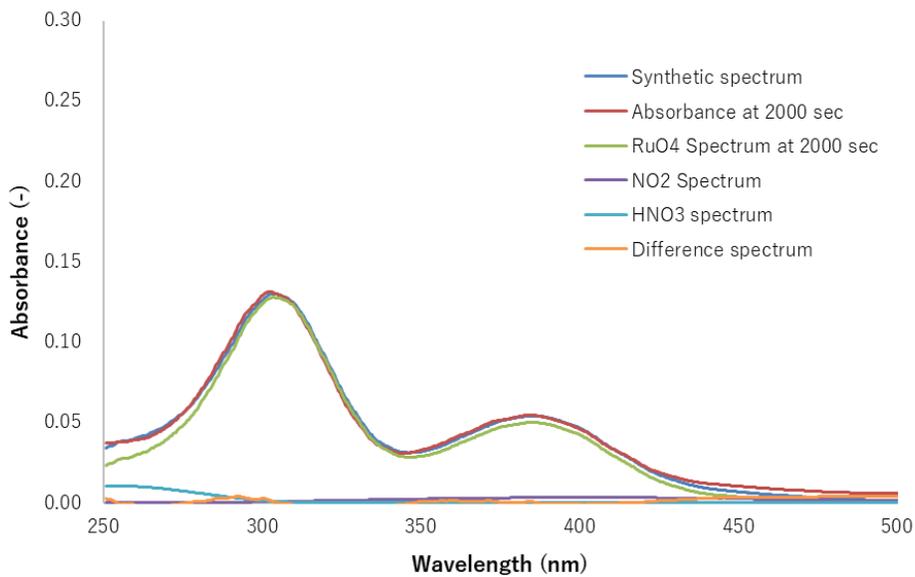


図 3.127 スペクトル分離結果 (RuO₂-Air-25, 2000 sec)

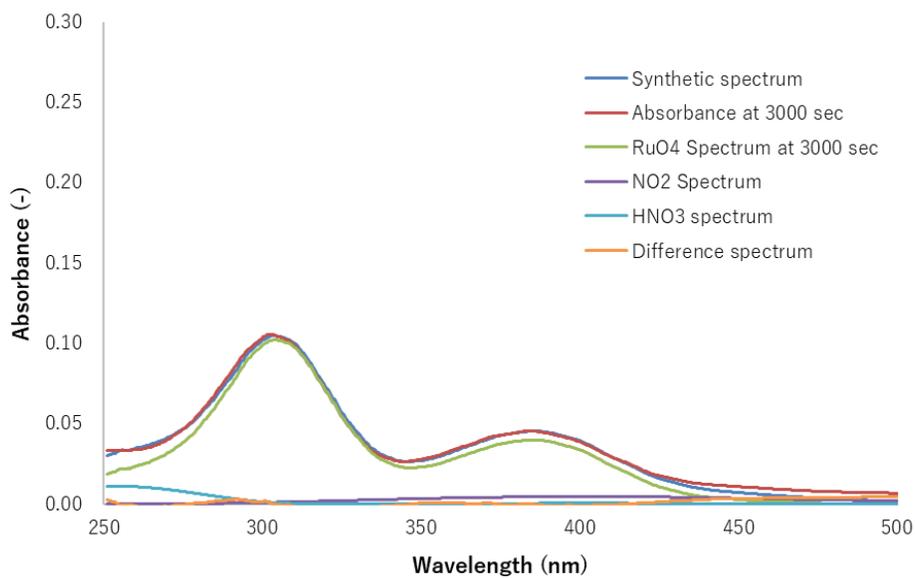


図 3.128 スペクトル分離結果 (RuO₂-Air-25, 3000 sec)

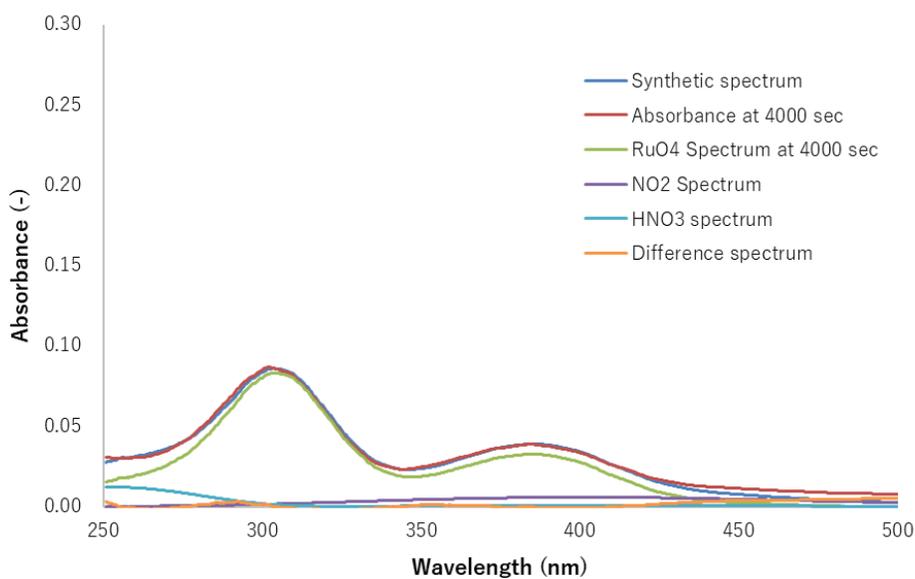


図 3.129 スペクトル分離結果 (RuO₂-Air-25, 4000 sec)

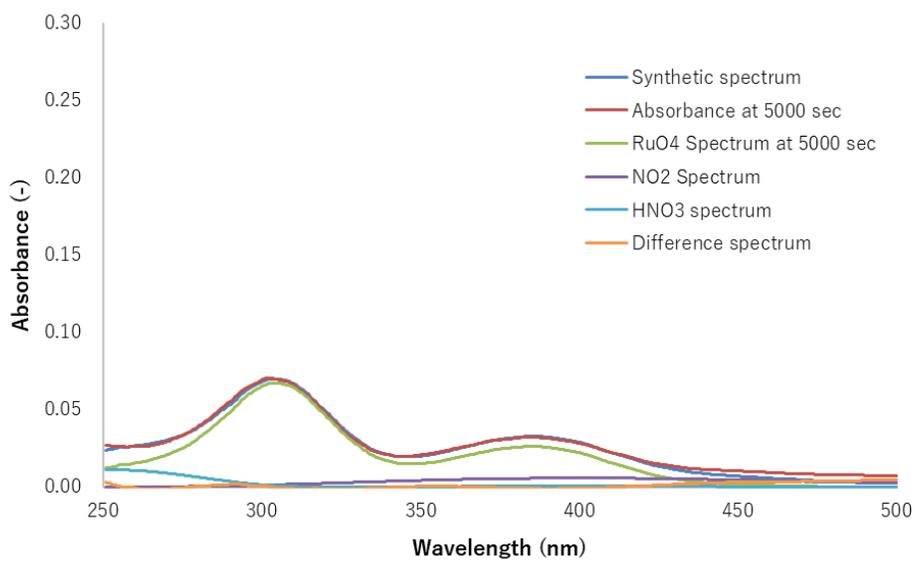


図 3.130 スペクトル分離結果 (RuO₂-Air-25, 5000 sec)

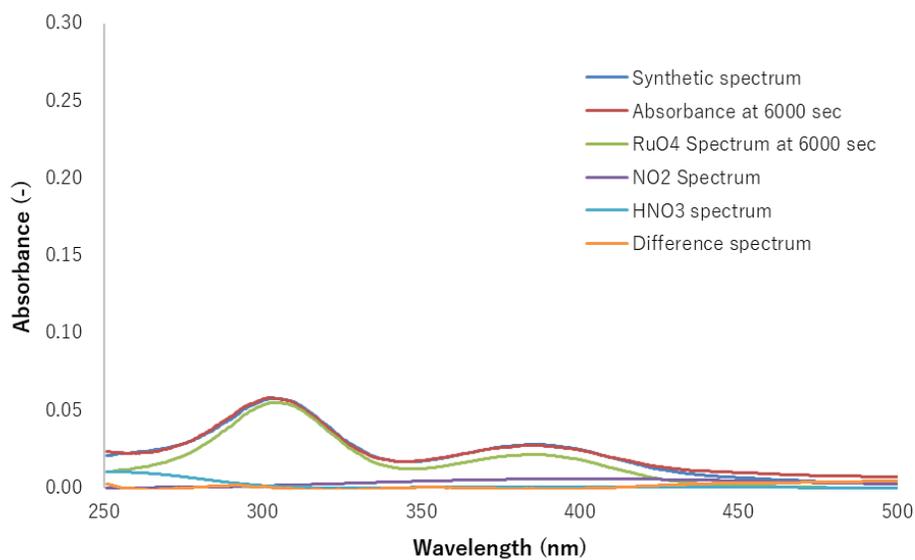


図 3.131 スペクトル分離結果 (RuO₂-Air-25, 6000 sec)

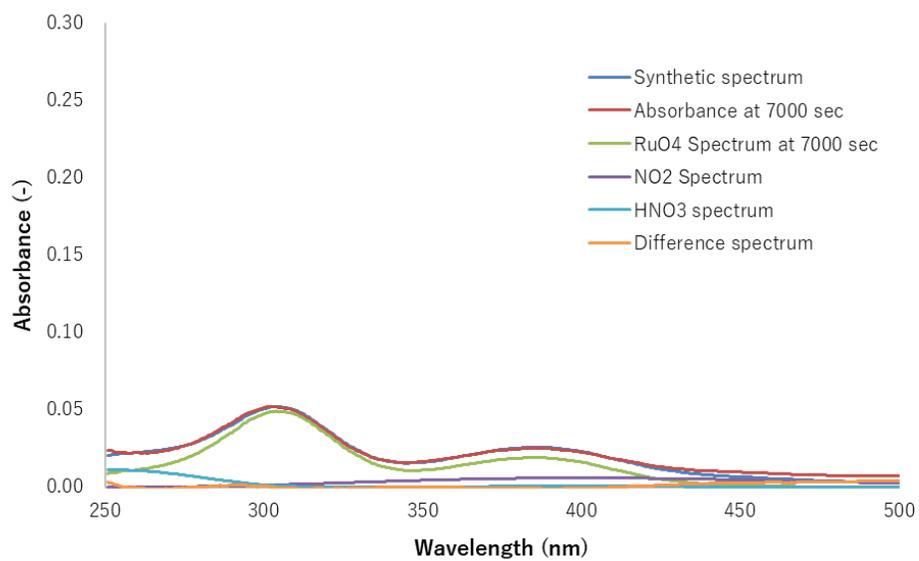


図 3.132 スペクトル分離結果 (RuO₂-Air-25, 7000 sec)

RuO₂-HNO₃-130 (硝酸蒸気共存、130°C 条件)

RuO₂-HNO₃-130 は、ガラス板に RuO₂ 粉末を塗布したものを検体とし、硝酸蒸気共存下、温度 130 °C で実施した試験である。図 3.133 に UV 吸収スペクトルの経時変化を、図 3.134 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.135～図 3.140 に示す。RuO₂-Air-25 試験と比較して RuO₄ の分解速度は早く、ガラス容器を用いた試験とは大きく異なる結果であった。

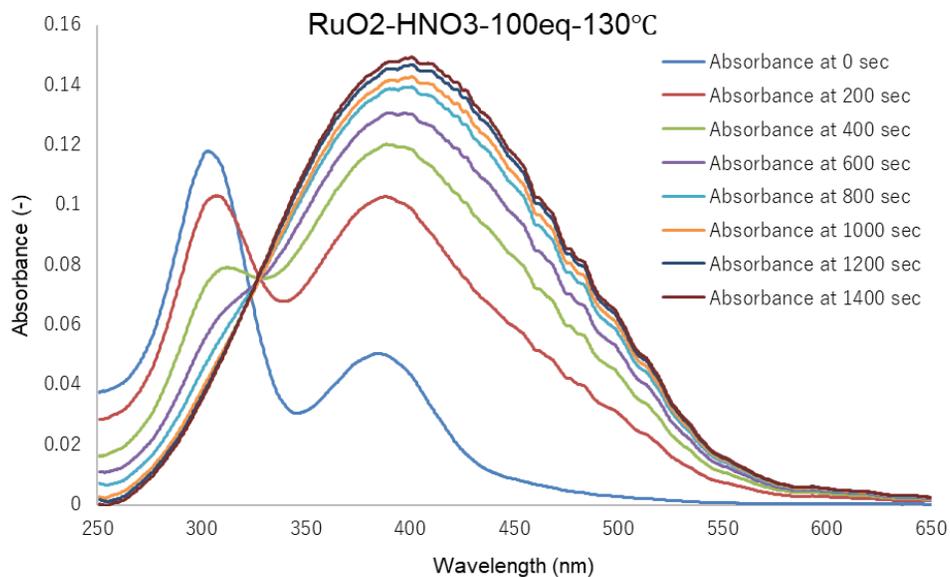


図 3.133 UV 吸収スペクトル経時変化(RuO₂-HNO₃-130)

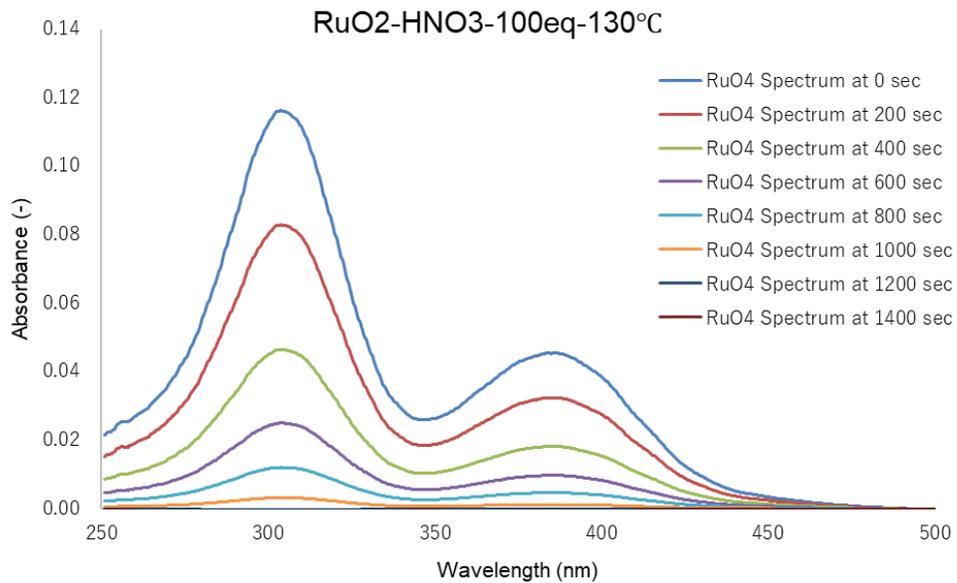


図 3.134 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (RuO₂-HNO₃-130)

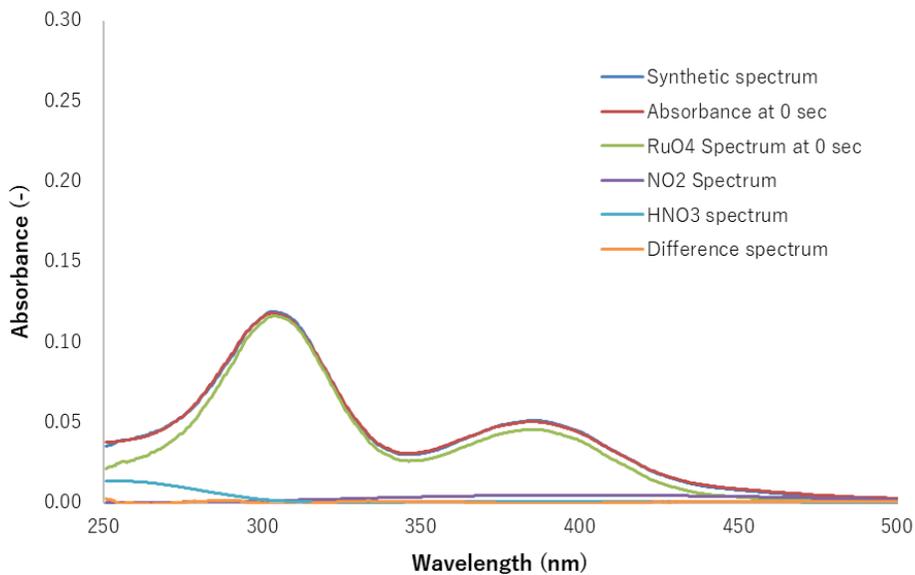


図 3.135 スペクトル分離結果 (RuO₂-HNO₃-130, 0 sec)

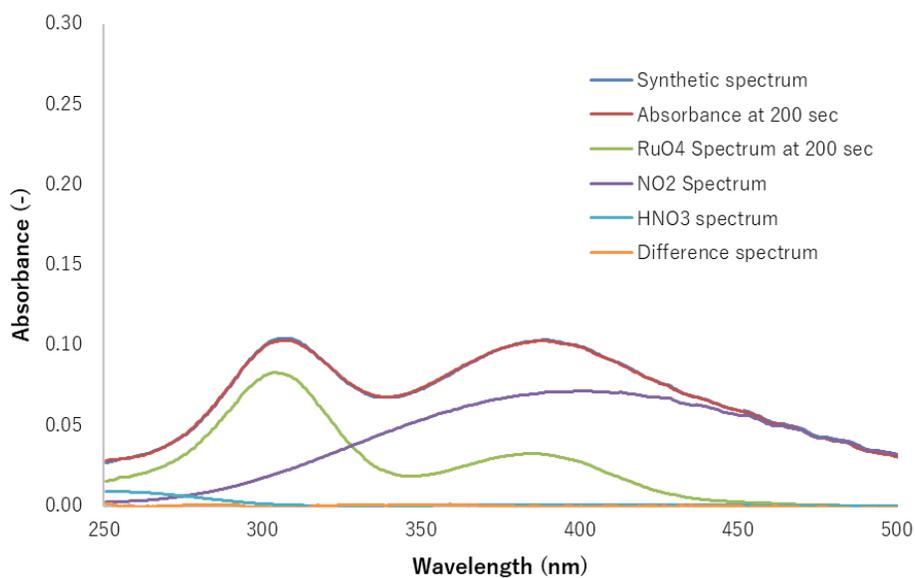


図 3.136 スペクトル分離結果 (RuO₂-HNO₃-130, 200 sec)

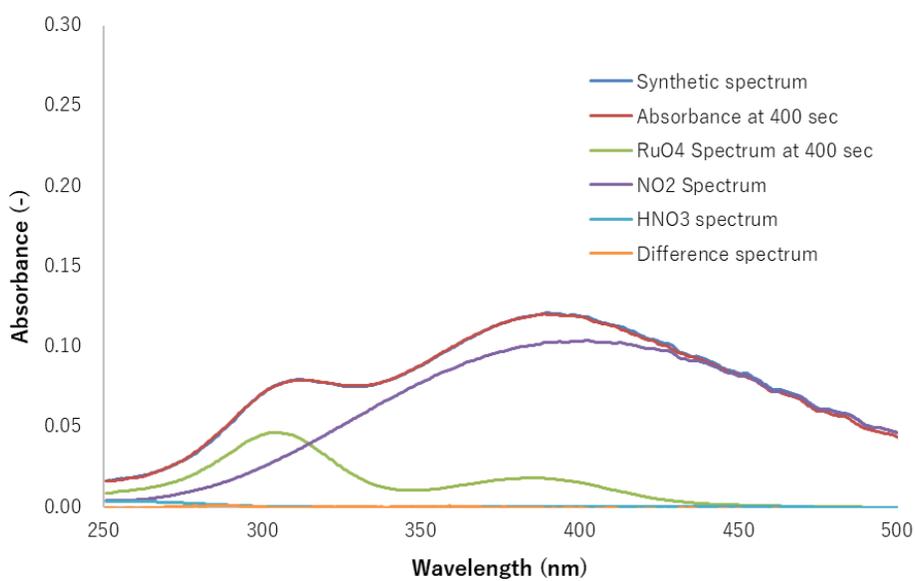


図 3.137 スペクトル分離結果 (RuO₂-HNO₃-130, 400 sec)

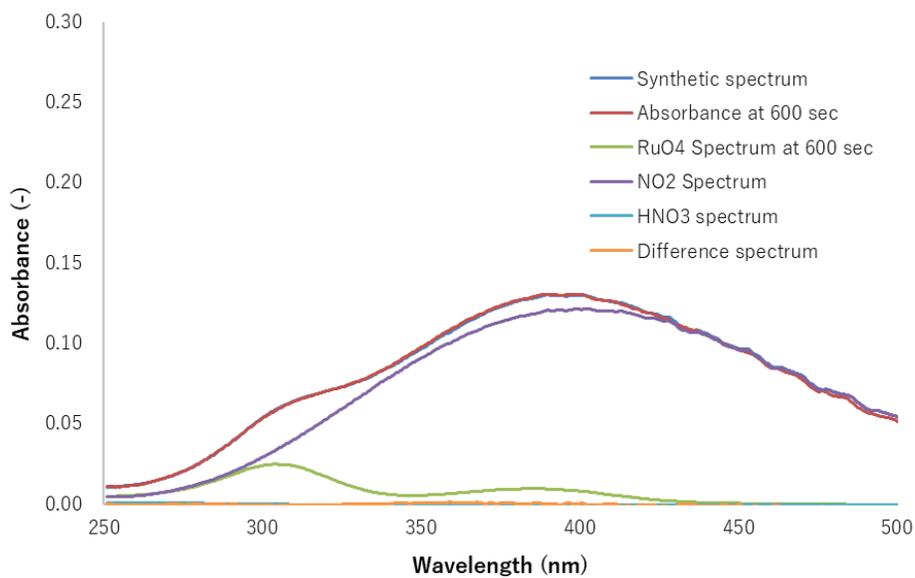


図 3.138 スペクトル分離結果 (RuO₂-HNO₃-130, 600 sec)

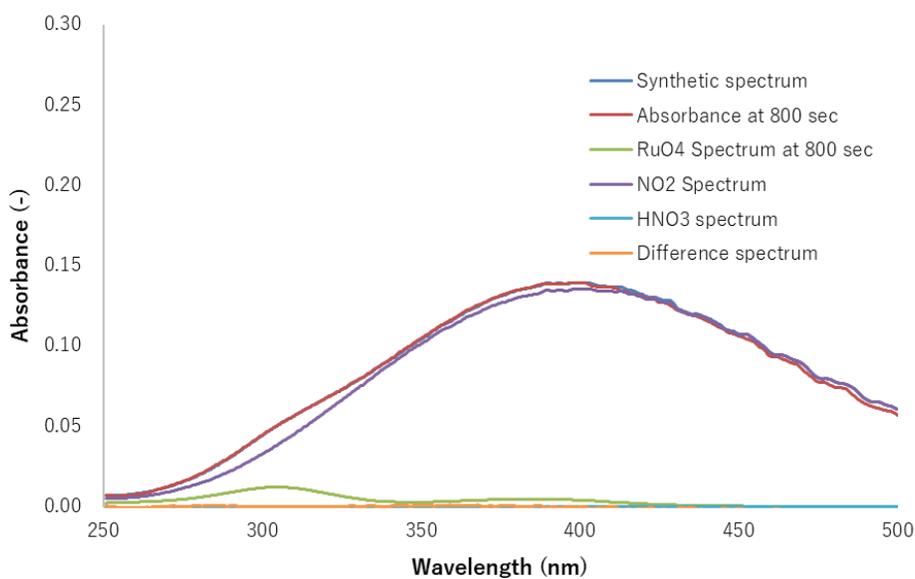


図 3.139 スペクトル分離結果 (RuO₂-HNO₃-130, 800 sec)

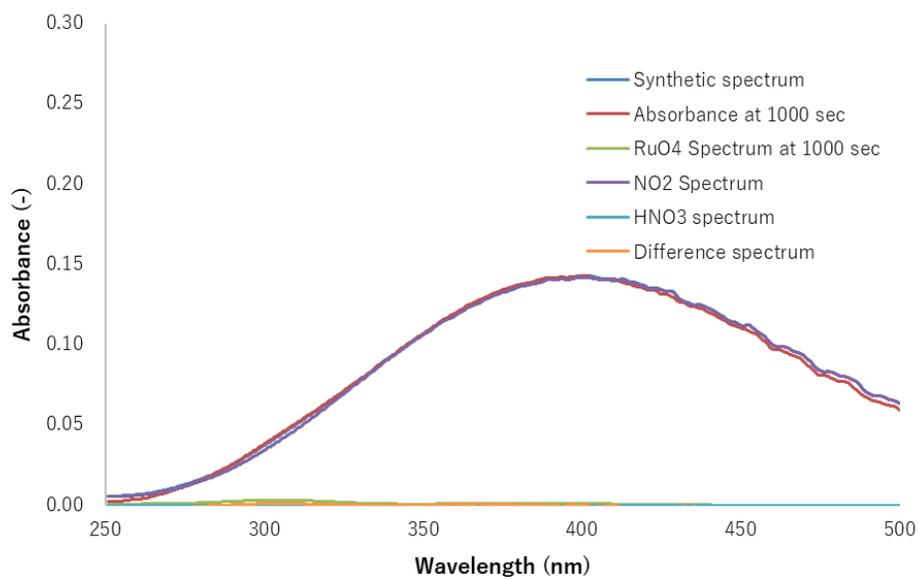


図 3.140 スペクトル分離結果 (RuO₂-HNO₃-130, 1000 sec)

RuO₂-NO_x-130 (NO_xガス共存、130°C条件)

RuO₂-NO_x-130 は、ガラス板に RuO₂ 粉末を塗布したものを検体とし、NO_x ガス共存下、温度 130 °C で実施した試験である。図 3.141 に、吸収スペクトルの経時変化を、図 3.142 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.143～図 3.148 に示す。RuO₂-HNO₃-130 試験と同様に、ガラス容器での試験 Glass-NO_x-130 と比較して分解速度は大きかった。

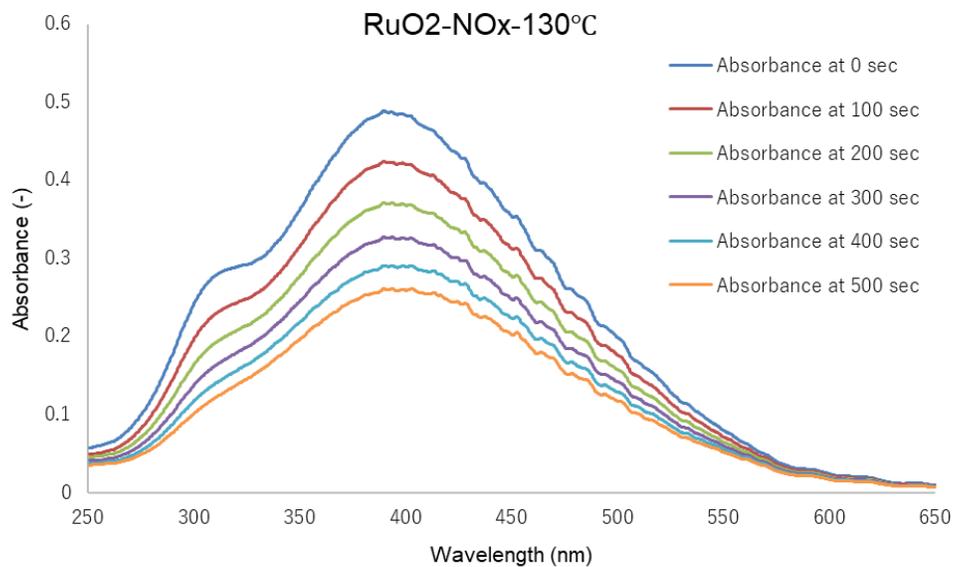


図 3.141 UV 吸収スペクトル経時変化(RuO₂-NO_x-130)

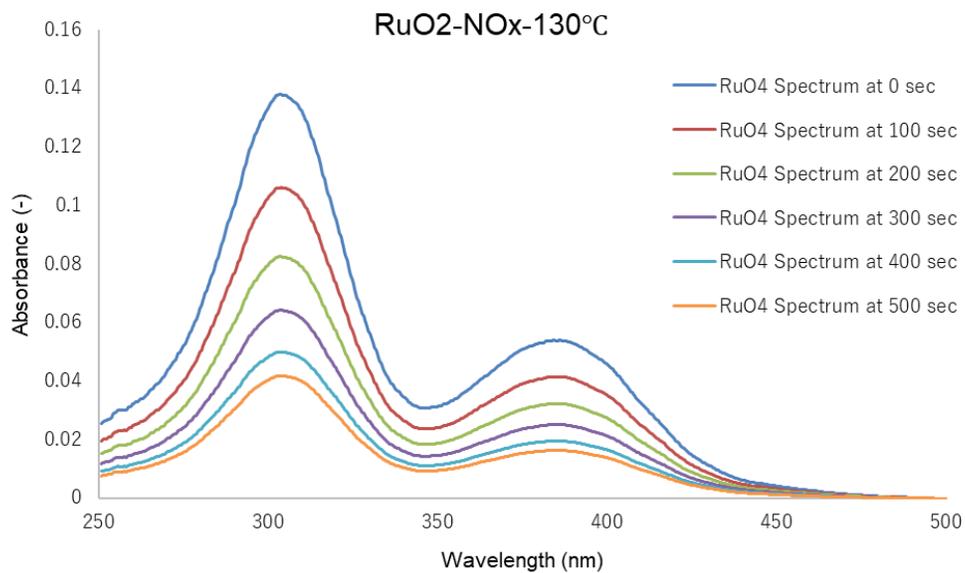


図 3.142 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (RuO₂-NO_x-130)

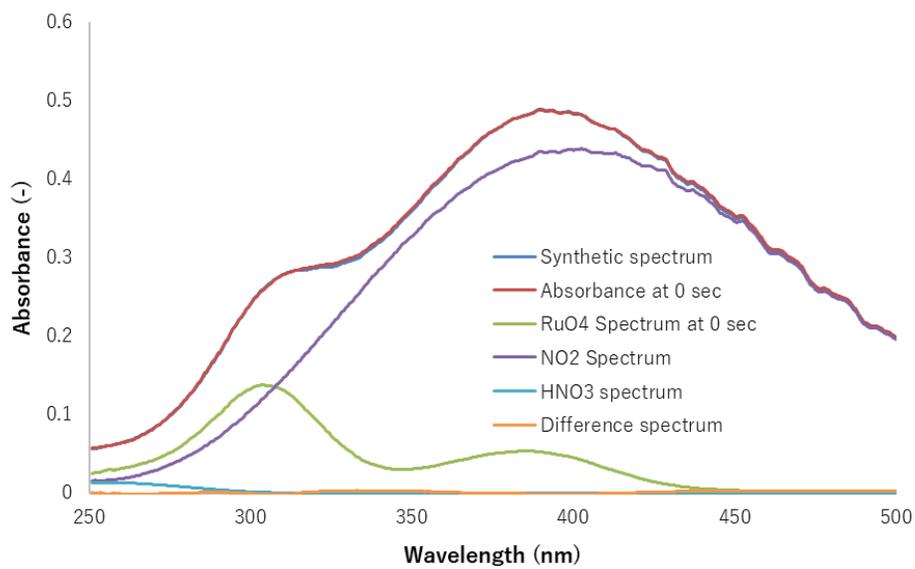


図 3.143 スペクトル分離結果 (RuO₂-NO_x-130, 0 sec)

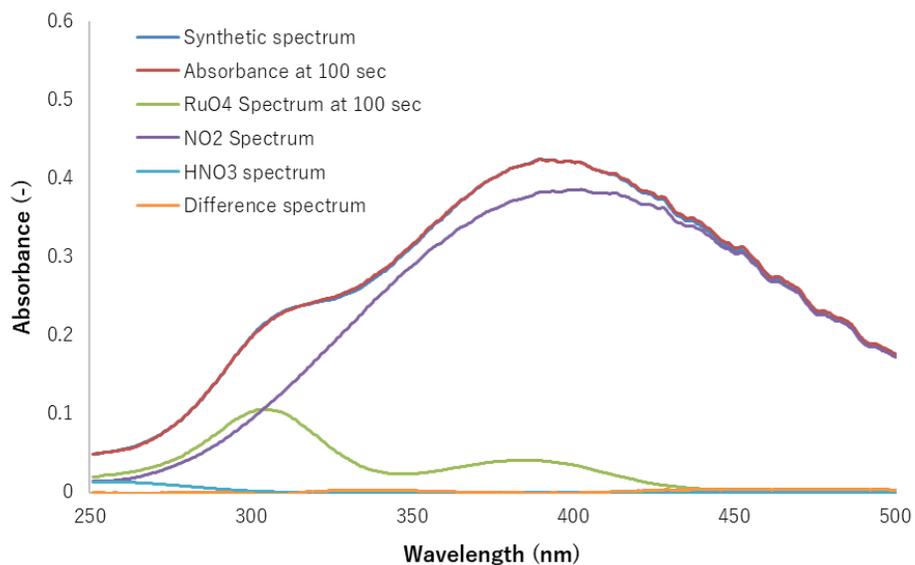


図 3.144 スペクトル分離結果 (RuO₂-NO_x-130, 100 sec)

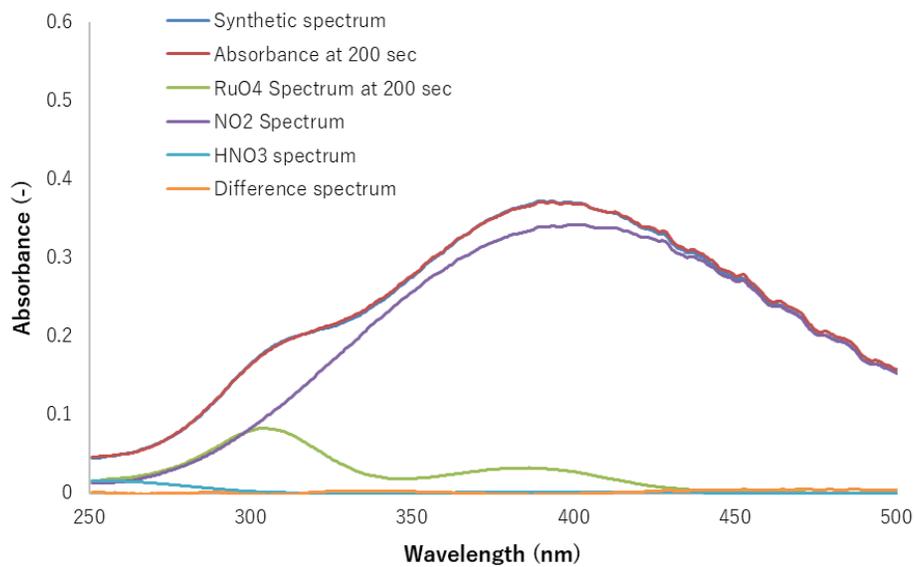


図 3.145 スペクトル分離結果 (RuO₂-NO_x-130, 200 sec)

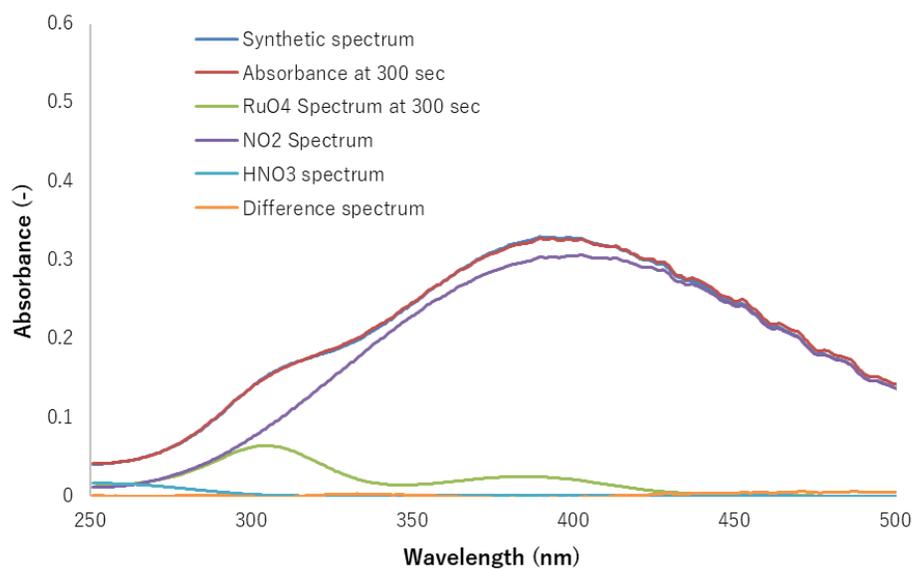


図 3.146 スペクトル分離結果 (RuO₂-NO_x-130, 300 sec)

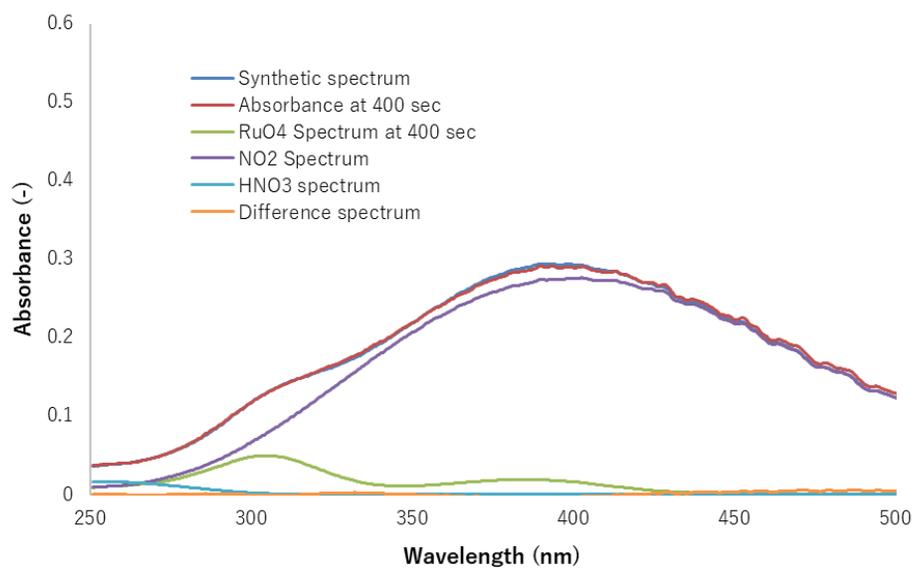


図 3.147 スペクトル分離結果 (RuO₂-NO_x-130, 400 sec)

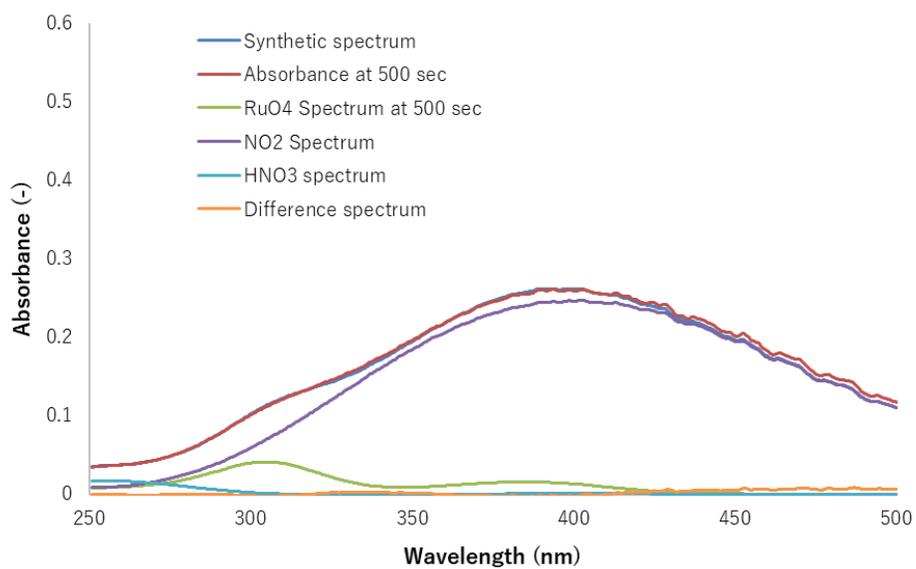


図 3.148 スペクトル分離結果 (RuO₂-NO_x-130, 500 sec)

3.3.5.2 RuO₄の減少挙動 (RuO₂)

RuO₂を塗布したガラス板を用いたRu沈着試験について、RuO₄の減少挙動を図3.149に示す。全ての試験でRuO₄の減少が経時的に観測された。硝酸蒸気とNO_xを添加した試験では、乾燥空気25℃での試験と比較して、RuO₄の減少速度は早かった。分解速度に対する温度の影響は大きく、高温でRuO₄の分解が早くなった。高温(130℃以上)かつRuO₂が多く存在する環境では、硝酸による安定化効果が働かず、RuO₄の分解沈着が進行する可能性が示唆された。この試験系は、実際の施設におけるオフガス挙動に近い状況が再現されていると考察される。すなわち、実施設におけるガラス固化プロセスでは、硝酸蒸気が存在するにも関わらず、配管へのRuの沈着が観察されており、本試験はその現象を再現している可能性がある。

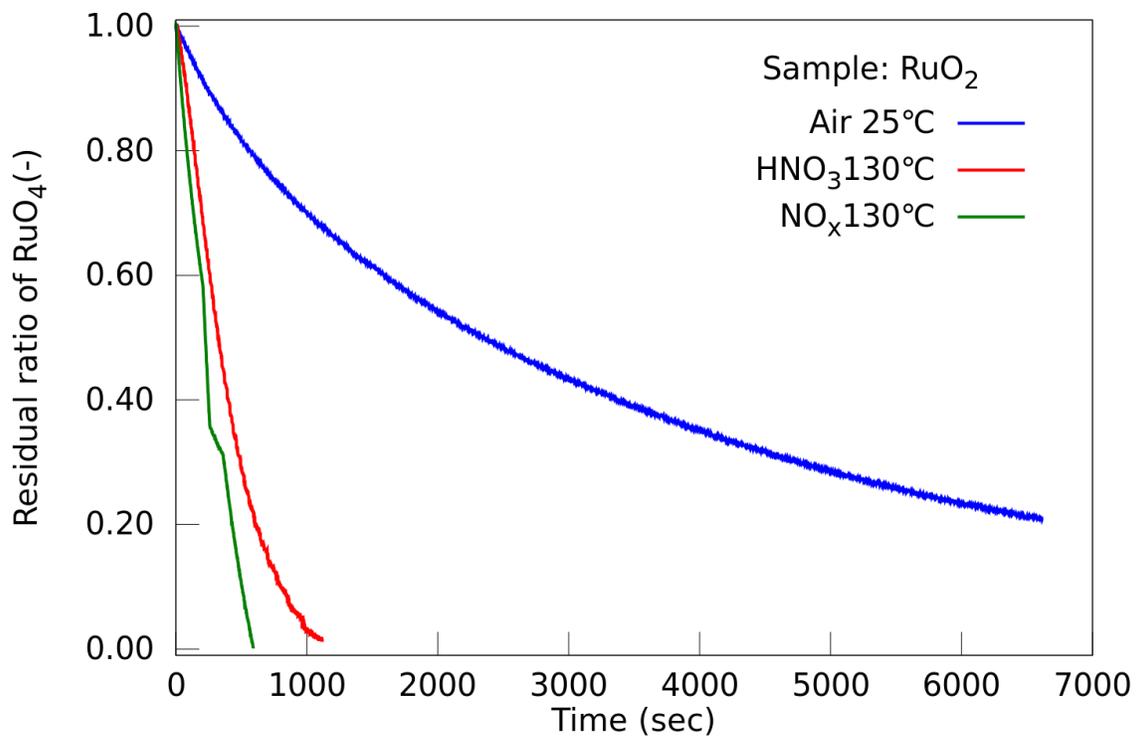


図 3.149 RuO₄の減少挙動 (RuO₂塗布ガラスに対する沈着挙動) と共存ガスの影響

3.3.5.3 検体の外観 (RuO₂)

試験後の検体の写真を図 3.150 に示す。試験前後で検体の外観に変化は無かった。RuO₂ 上に沈着したものと考えられる。



図 3.150 RuO₂ 塗布ガラス検体の外観

3.3.6 セメントを用いた試験

3.3.6.1 UV 分光分析の結果

Cement -Air-25 (空气中、25°C 条件)

Cement -Air-25 は、円筒状に成形した普通ポルトランドセメントを検体とし、乾燥空气中、温度 25 °C で実施した試験である。図 3.151 に吸収スペクトルの経時変化を、図 3.152 にスペクトル分離後の RuO_4 スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.153～図 3.157 に示す。本試験では NO_x 等は生成しない条件であるが、その他の外乱要因（窓材への RuO_2 の沈着など）の影響の有無を検証するために実施した。バックグラウンドの増大などが観測されるが、 RuO_4 の分解は早く、5 分程度で供給 RuO_4 の全量が消失する結果となった。試験時間が短時間であったため、硝酸によるセメントの変性などは目視では確認できなかった。

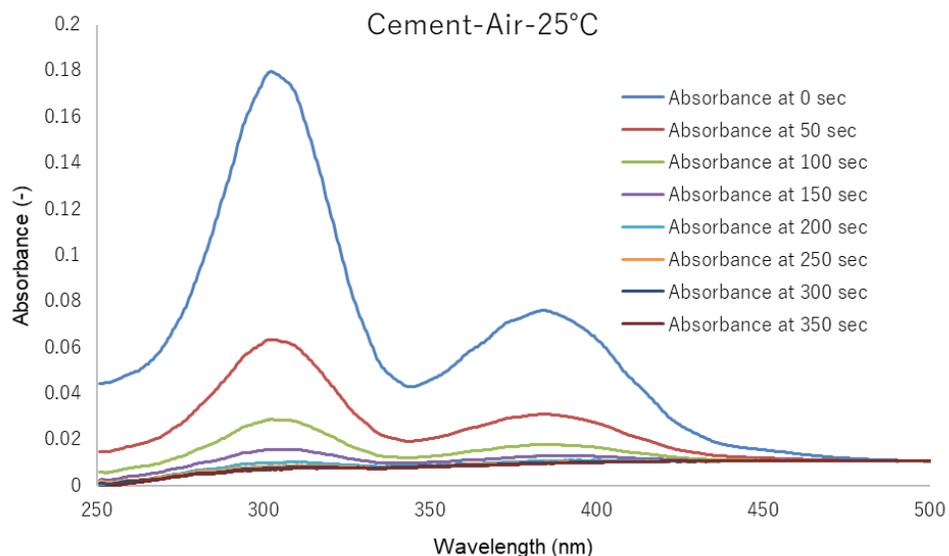


図 3.151 UV 吸収スペクトル経時変化(Cement -Air-25)

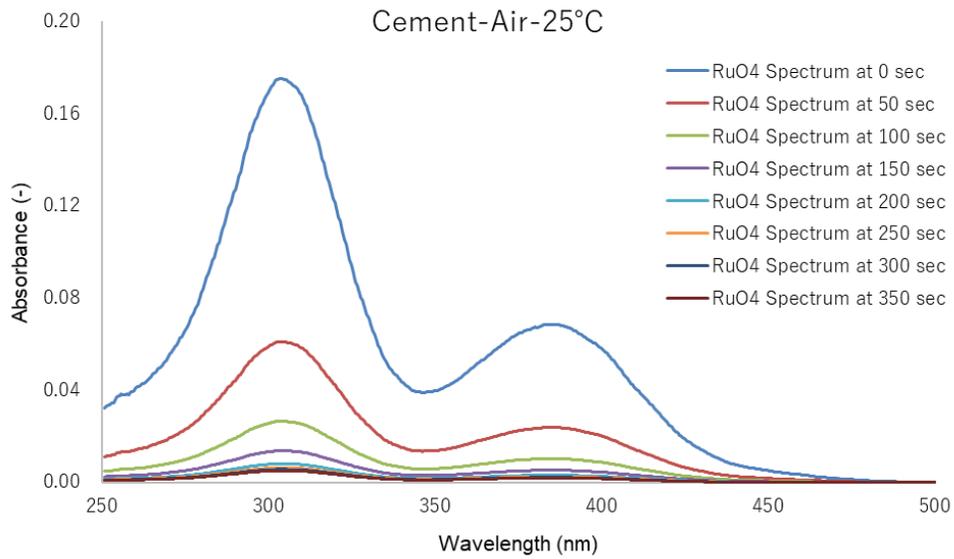


図 3.152 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Cement -Air-25)

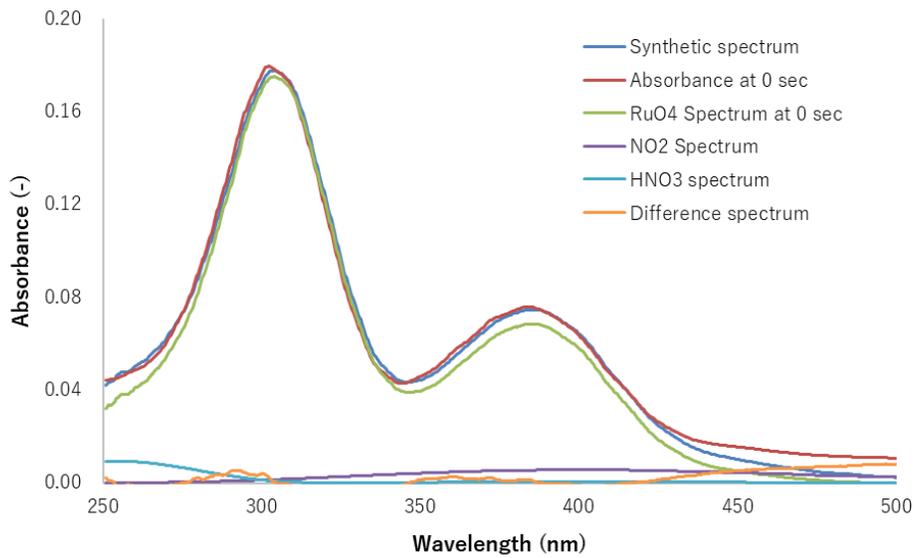


図 3.153 スペクトル分離結果 (Cement -Air-25, 0 sec)

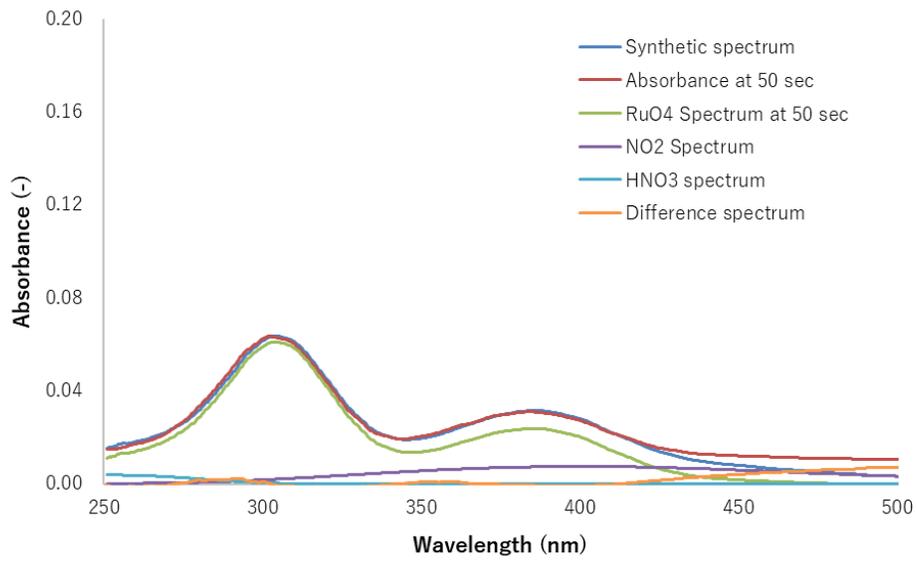


図 3.154 スペクトル分離結果 (Cement -Air-25, 50 sec)

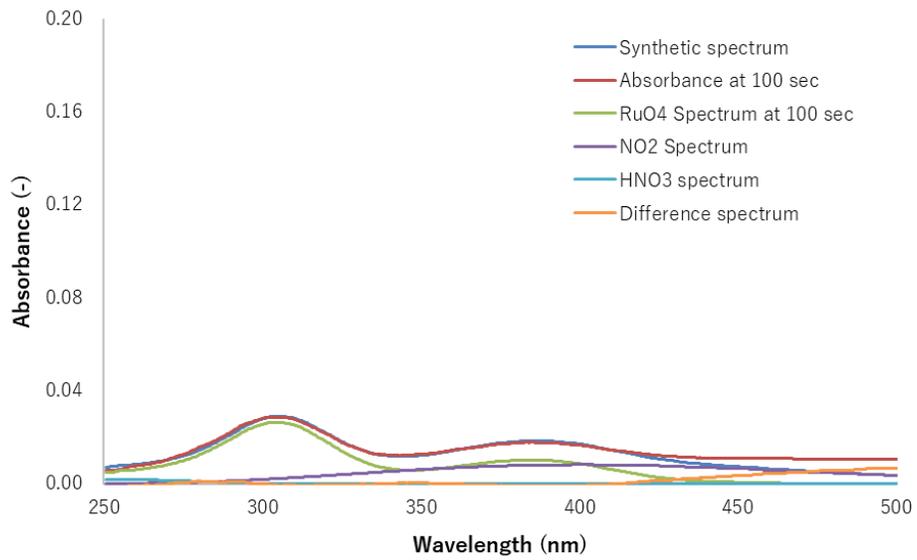


図 3.155 スペクトル分離結果 (Cement -Air-25, 100 sec)

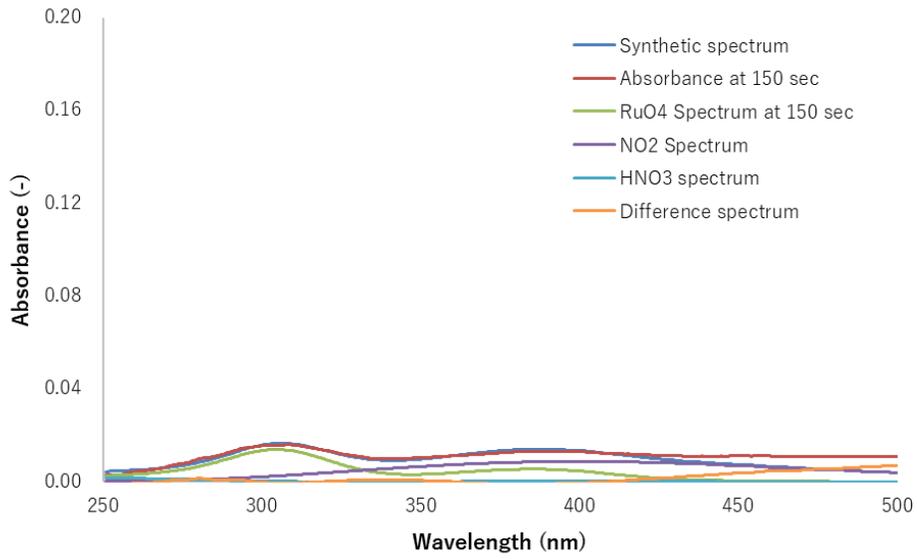


図 3.156 スペクトル分離結果 (Cement -Air-25, 150 sec)

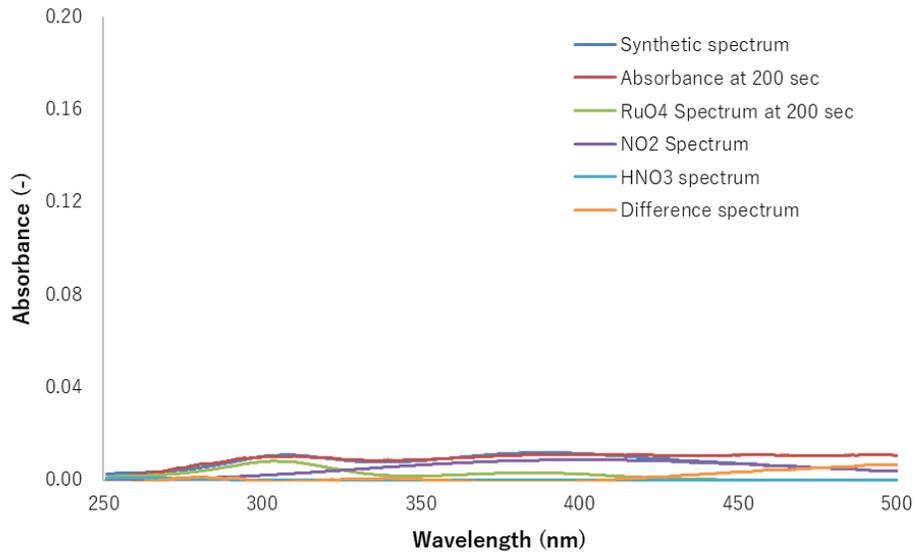


図 3.157 スペクトル分離結果 (Cement -Air-25, 200 sec)

Cement-HNO₃-130 (硝酸蒸気共存、130°C 条件)

Cement-HNO₃-130 は、セメントを検体とし、検体とし、硝酸蒸気共存下、温度 130 °C で実施した試験である。図 3.158 に UV 吸収スペクトルの経時変化を、図 3.159 にスペクトル分離後の RuO₄ スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図 3.160～図 3.161 に示す。RuO₄ は速やかに分解し、100 秒程度で全量が消失した。硝酸がセメントと反応することで消失し、その安定化効果が失われた可能性がある。また、セメントが硝酸蒸気雰囲気下でも RuO₄ と積極的に反応し、RuO₄ が消失した可能性もある。

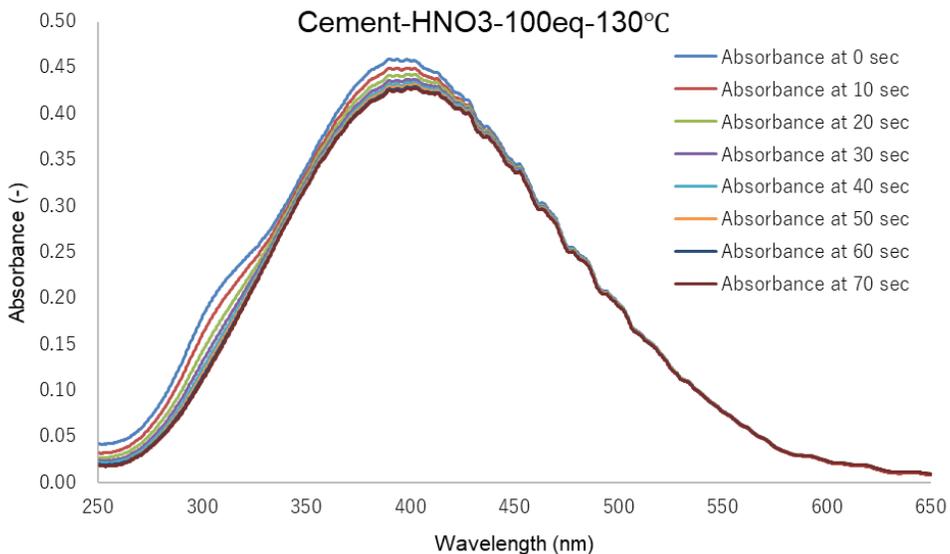


図 3.158 UV 吸収スペクトル経時変化 (Cement-HNO₃-130)

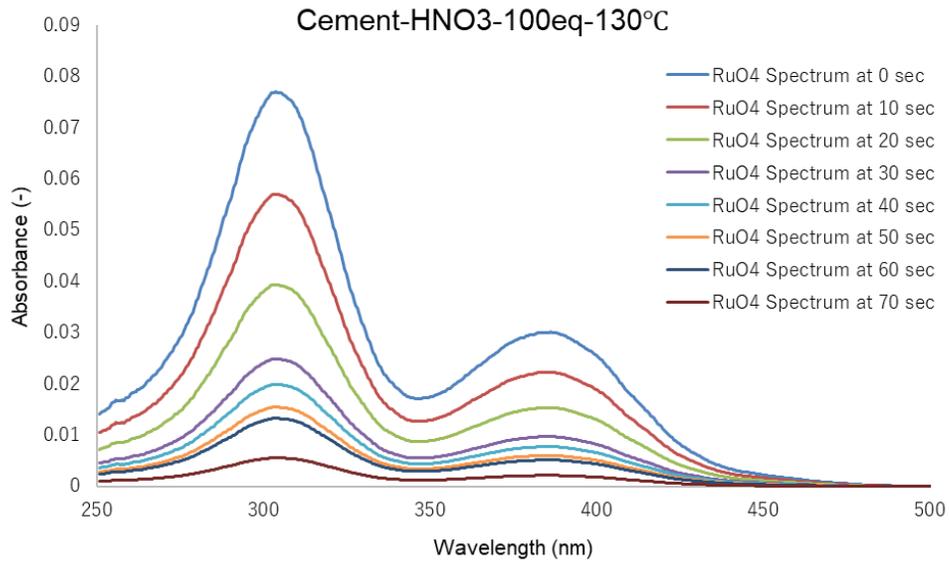


図 3.159 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Cement-HNO₃-130)

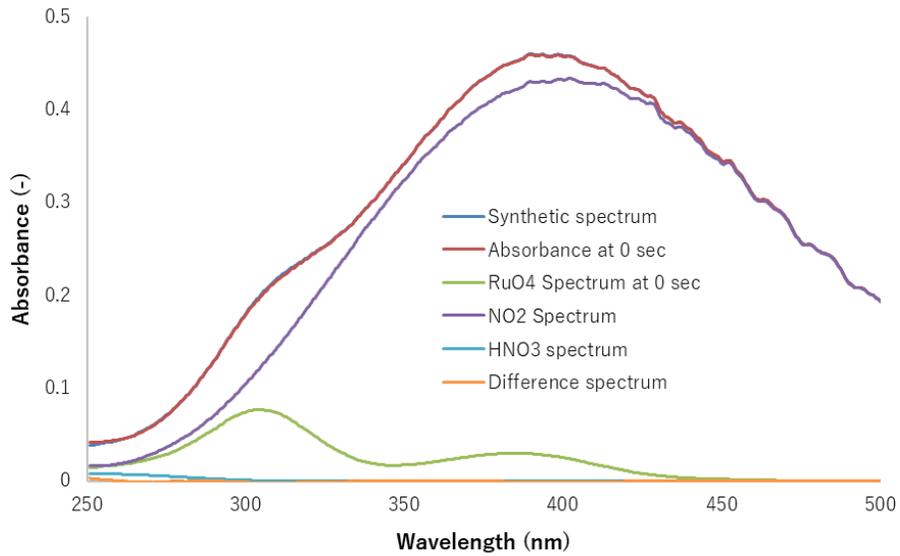


図 3.160 スペクトル分離結果 (Cement-HNO₃-130, 0 sec)

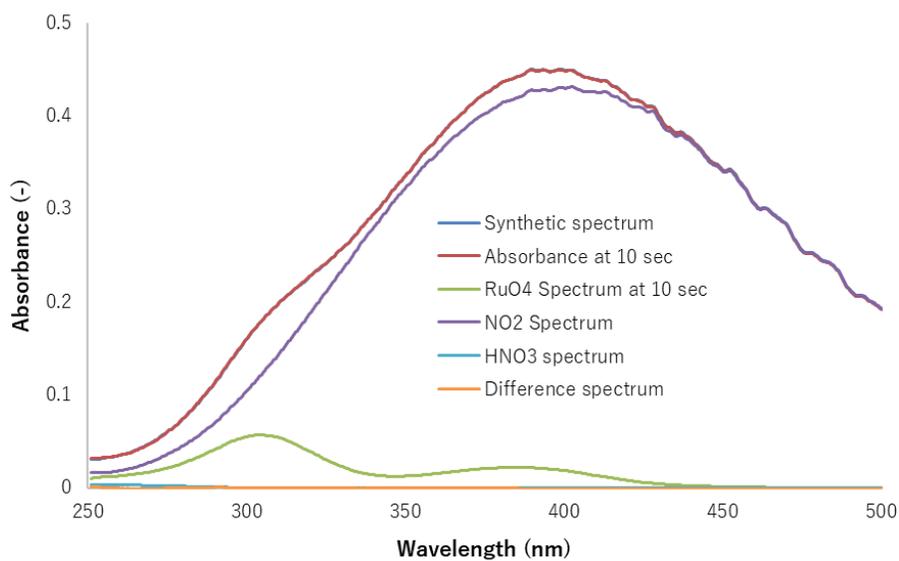


図 3.161 スペクトル分離結果 (Cement-HNO₃-130, 10 sec)

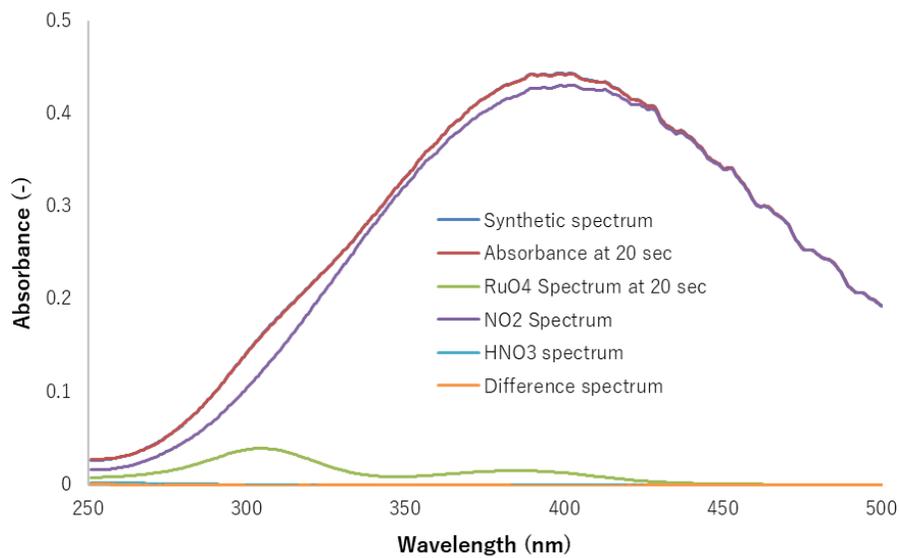


図 3.162 スペクトル分離結果 (Cement-HNO₃-130, 20 sec)

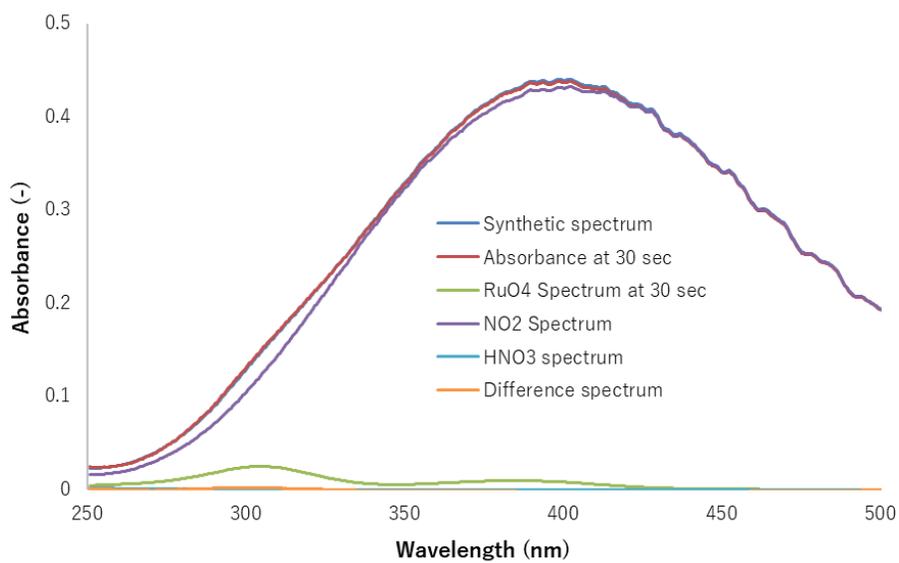


図 3.163 スペクトル分離結果 (Cement-HNO₃-130, 30 sec)

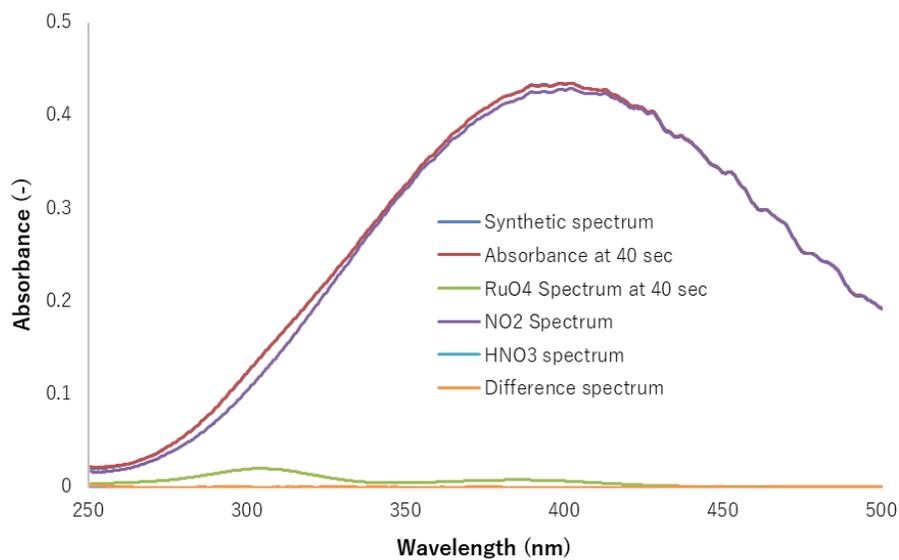


図 3.164 スペクトル分離結果 (Cement-HNO₃-130, 40 sec)

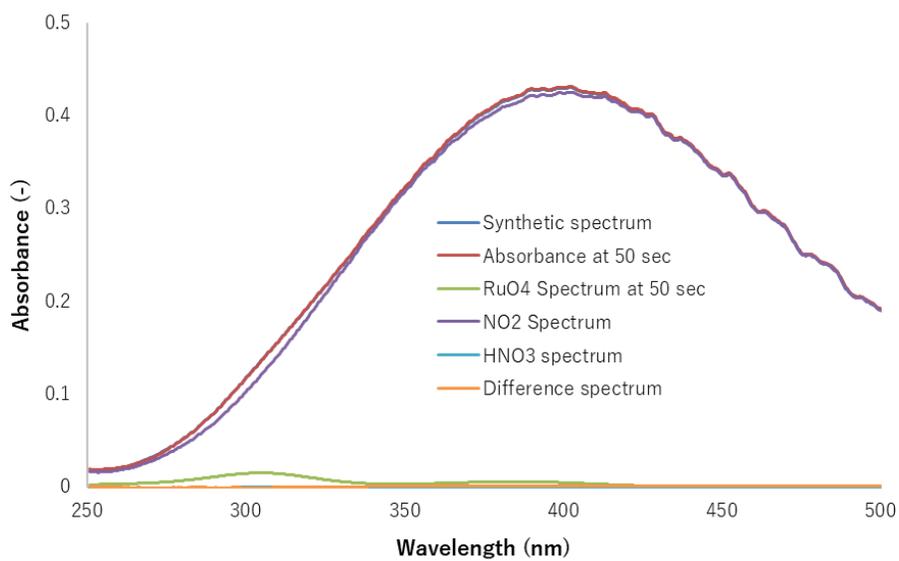


図 3.165 スペクトル分離結果 (Cement-HNO₃-130, 50 sec)

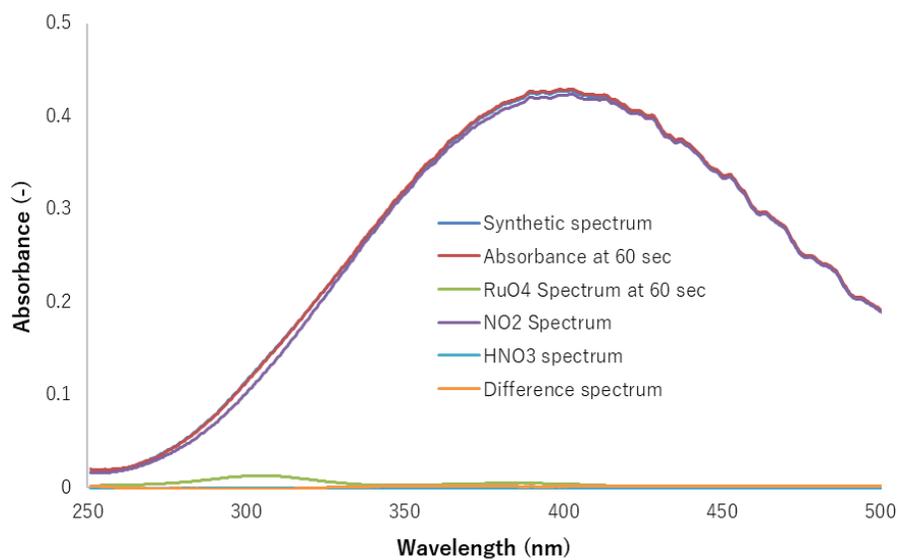


図 3.166 スペクトル分離結果 (Cement-HNO₃-130, 60 sec)

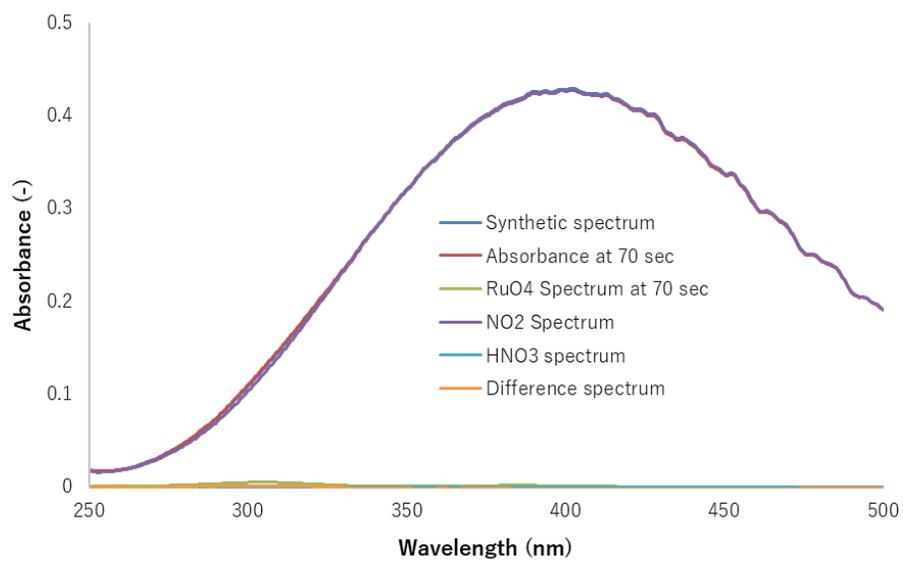


図 3.167 スペクトル分離結果 (Cement-HNO₃-130, 70 sec)

Cement-NO_x-130 (NO_xガス共存、130°C条件)

Cement-NO_x-130は、セメントを検体とし、NO_xガス共存下、温度130°Cで実施した試験である。図3.168にUV吸収スペクトルの経時変化を、図3.169にスペクトル分離後のRuO₄スペクトルを示す。また、各時間におけるスペクトル分離結果を図3.170～図3.176に示す。RuO₄は速やかに分解し、数分程度で全量が消失した。硝酸蒸気雰囲気下での実験と同様に、NO_xガスがセメントと反応することで消失し、安定化効果が失われたか、セメントがNO_x雰囲気下でもRuO₄と積極的に反応し、RuO₄が消失した可能性がある。

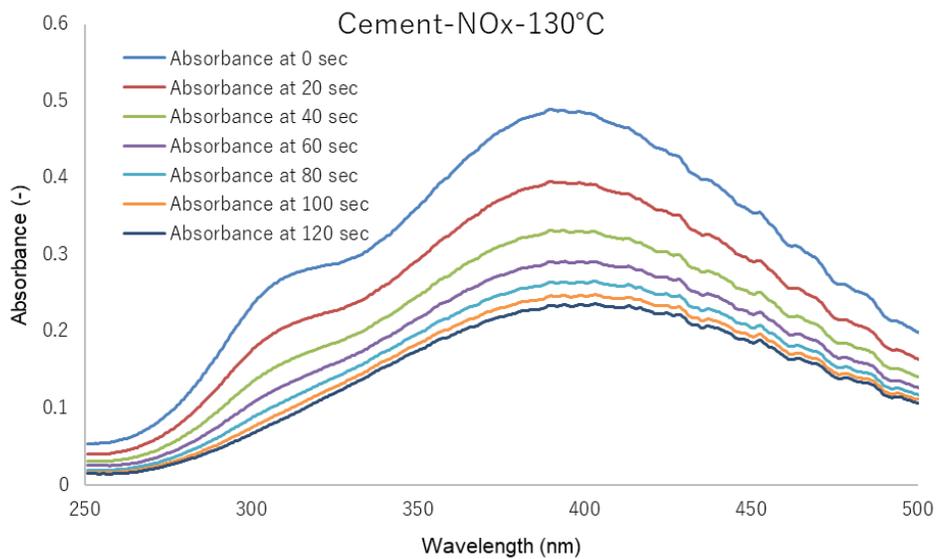


図 3.168 UV 吸収スペクトル経時変化(Cement-NO_x-130)

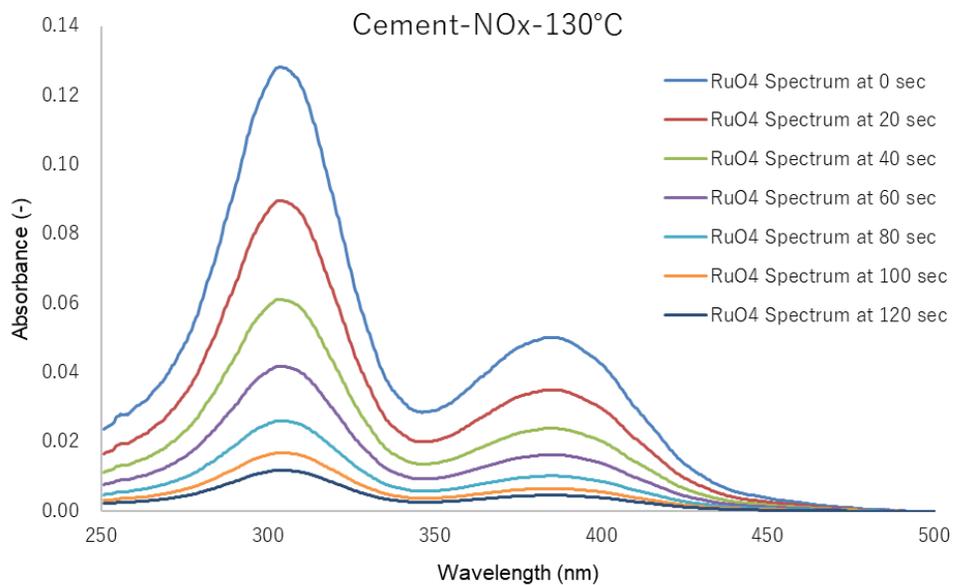


図 3.169 スペクトル分離後 RuO₄ の UV 吸収スペクトル経時変化 (Cement -NO_x-130)

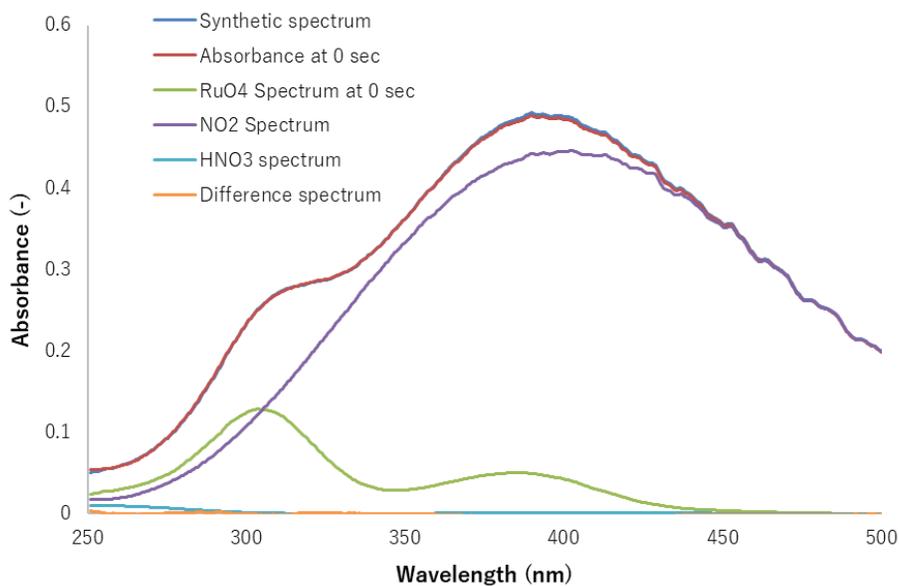


図 3.170 スペクトル分離結果 (Cement -NO_x-130, 0 sec)

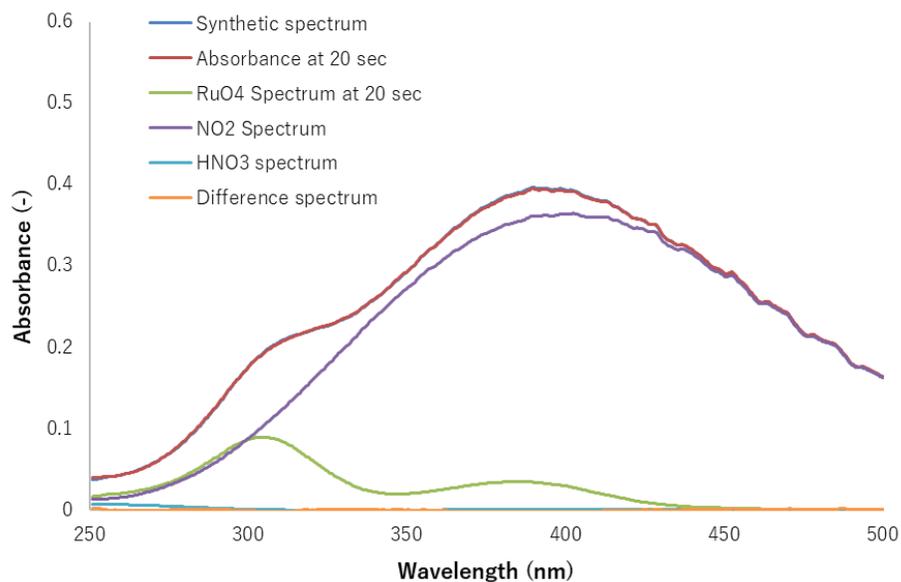


図 3.171 スペクトル分離結果 (Cement-NO_x-130, 20 sec)

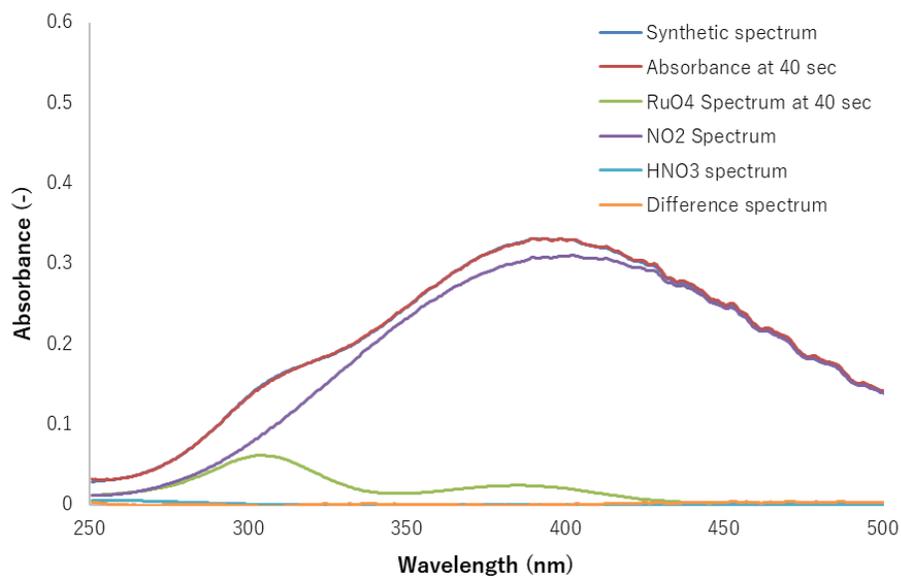


図 3.172 スペクトル分離結果 (Cement-NO_x-130, 40 sec)

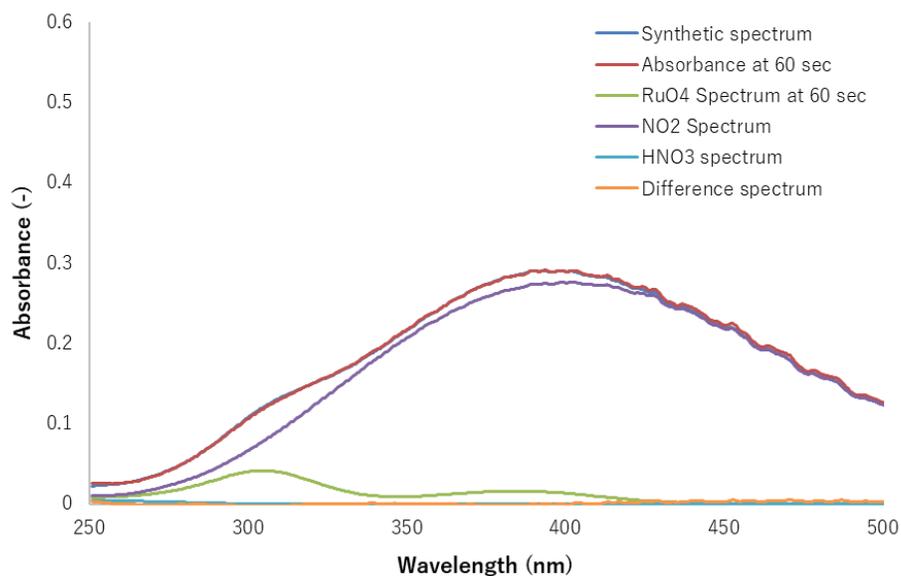


図 3.173 スペクトル分離結果 (Cement-NO_x-130, 60 sec)

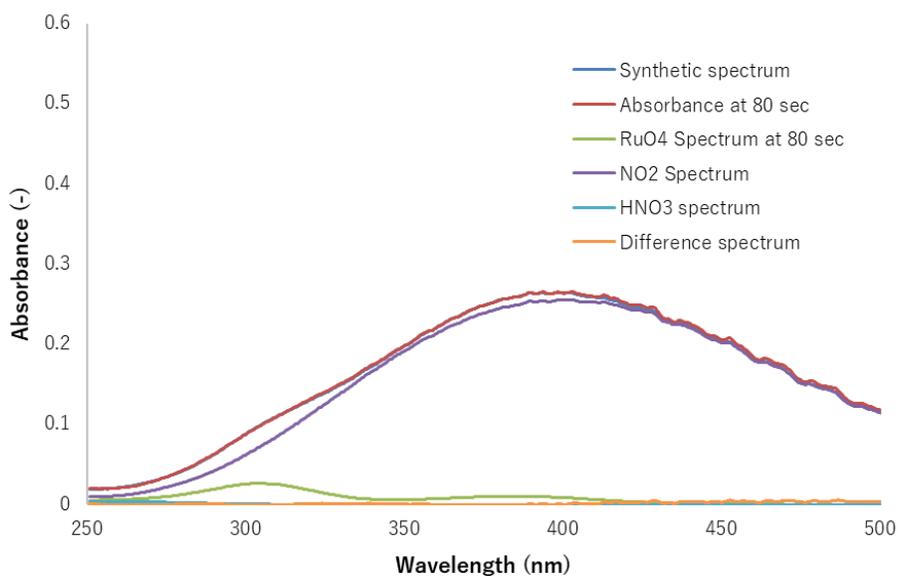


図 3.174 スペクトル分離結果 (Cement-NO_x-130, 80 sec)

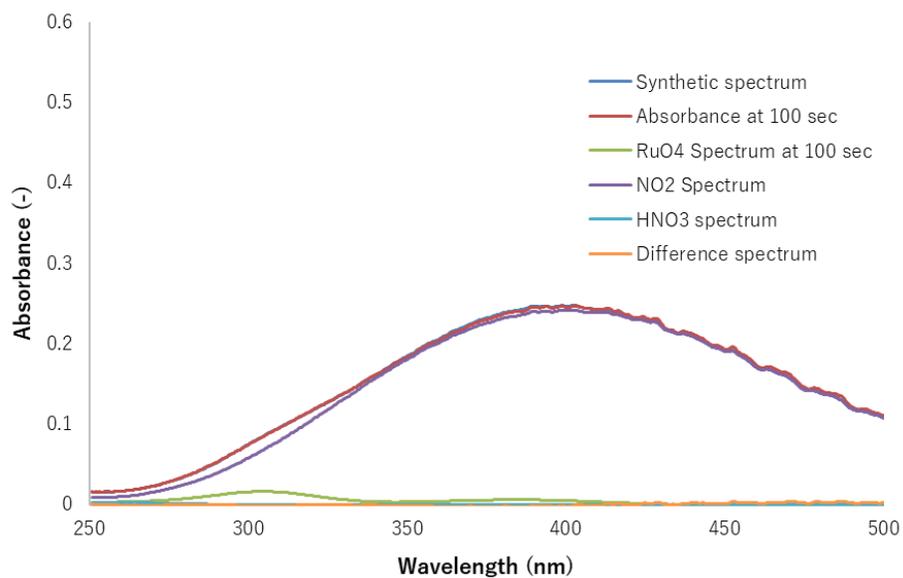


図 3.175 スペクトル分離結果 (Cement-NO_x-130, 100 sec)

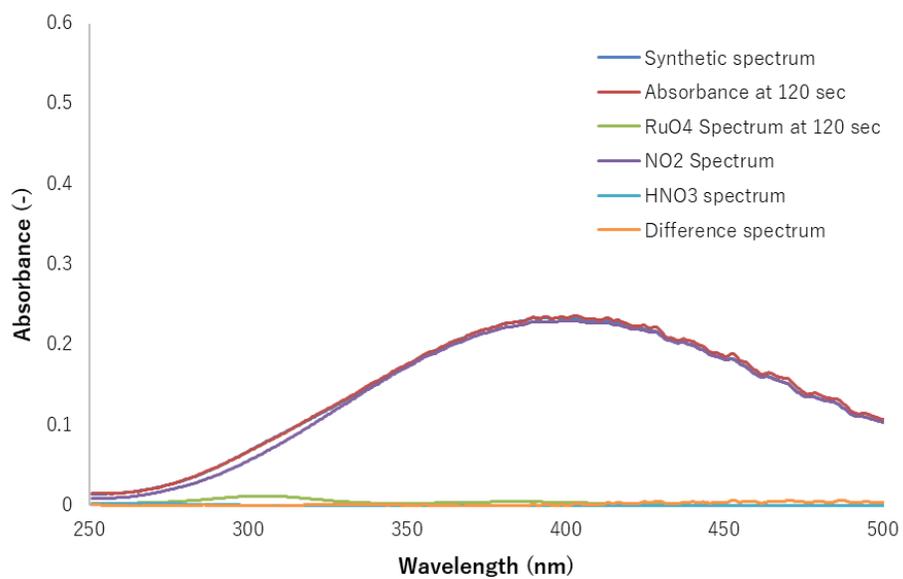


図 3.176 スペクトル分離結果 (Cement-NO_x-130, 120 sec)

3.3.6.2 RuO₄の減少挙動（セメント）

セメントを検体として用いた Ru 沈着試験について、RuO₄の減少挙動を図 3.177 に示す。全ての試験で RuO₄の減少が経時的に観測された。結果の傾向は類似していた。高温では RuO₄はより高い速度で検体と反応し得るが、温和な条件と同様の減少傾向を示した。

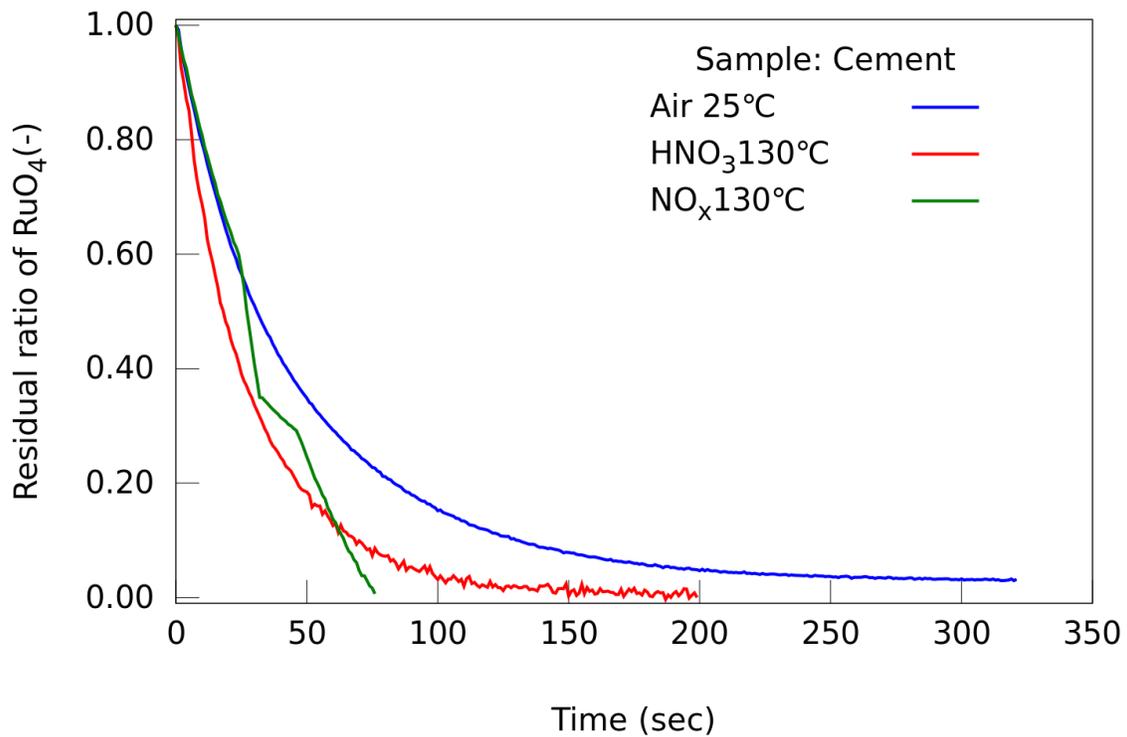


図 3.177 RuO₄の減少挙動（セメント材に対する沈着挙動）と共存ガスの影響

3.3.6.3 検体の外観変化（セメント）

図 3.178 は試験前後の検体の様子である。Cement-Air-25 の試験では黒色の沈着が明瞭に観察され、RuO₄ 入口部での沈着が多かった。裏面の沈着は表面と比べて非常に少なかった。供給 RuO₄ がセル内で拡散するよりも早く沈着が進行したことが示唆された。一方で、硝酸蒸気を用いた Cement-HNO₃-130 では、黒色の沈着は一様であった。Cement-NO_x-130 では、Cement-Air-25 と同様に入口部での着色が観測されたが、色は黒色でなく茶褐色を示した。

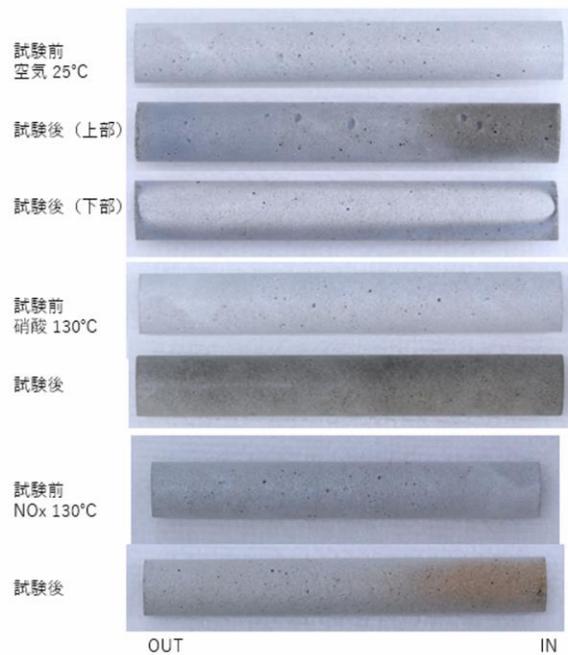


図 3.178 セメント試験前後外観

3.3.7 RuO₄供給量の測定

本研究で実施した試験の Ru 供給量を測定するため、試験系に RuO₄を供給し、セル内の Ru 量を測定する試験を行った (表 3.2)。結果として、本研究で使用した光学セル内に、306nm の吸光度で 0.236 (-)となる量の RuO₄がある場合、セル内の Ru 量は 0.61 μ mol であった。この吸光度とセル内 Ru の量に加成性が成立すると仮定し、各実験で供給された Ru 量を求めた。ただし、Ru の沈着が極めて早い試験系においては、供給 RuO₄ が速やかに分解されてしまうため、Ru 供給量を過小評価していると考えられる。

表 3.2 Ru 沈着試験(R6)における Ru 供給量の一覧

Surface material	Temperature (°C)	Atmopheric gas	Abs. at 306 nm (-)	見込み Ru 供給量 (μ mol)
Glass	25	Air	0.225	0.58
SUS304	25	Air	0.180	0.47
SUS304L	25	Air	0.270	0.70
RuO ₂	25	Air	0.240	0.62
Paint	25	Air	0.170	0.44
Cement	25	Air	0.180	0.47
Glass	130	HNO ₃ + H ₂ O	0.140	0.36
SUS304	130	HNO ₃ + H ₂ O	0.110	0.28
SUS304L	130	HNO ₃ + H ₂ O	0.140	0.36
RuO ₂	130	HNO ₃ + H ₂ O	0.120	0.31
Paint	130	HNO ₃ + H ₂ O	0.047	0.12
Cement	130	HNO ₃ + H ₂ O	0.080	0.21
Glass	130	NO + NO ₂	0.150	0.39
SUS304	130	NO + NO ₂	0.160	0.41
SUS304L	130	NO + NO ₂	0.150	0.39
RuO ₂	130	NO + NO ₂	0.140	0.36
Paint	130	NO + NO ₂	0.158	0.41
Cement	130	NO + NO ₂	0.130	0.34

沈着 Ru の回収を目的として、SUS304-HNO₃-130 試験後の検体に沈着した Ru の定量分析を実施した。その結果、Ru の沈着量は 0.035 μ mol であった。一方、窓材、セル、パッキンなどの材料への沈着量は 0.083 μ mol であった。見込み Ru 供給量に対する割合は 42%であった。この結果から、SUS やガラスなど、Ru の沈着が遅い材料検体を使用した場合、窓材やセル、パッキンといった検体以外の部分への沈着量が相対的に多くなる一方で、セメントやペイントのように Ru の沈着が早い材料検体を用いた試験では、沈着した Ru の回収が困難となる。また、RuO₂を用いた実験では、沈着 Ru と検体中に存在する Ru とを分けて分析することが難しい。このため、本研究では RuO₄ の分光分析の結果に基づいて、Ru の沈着挙動を評価する方法を採用した。

3.4 考察

3.4.1 Ru の沈着事象のモデル化

本項では RuO₄ を出発物質とする Ru の沈着事象のモデル化を試みる。既存のガス吸収モデルである Langmuir 吸着等温式や BET 吸着式は、RuO₄ の沈着が不可逆的な化学反応を含むため適用が困難である。そのため、本研究では RuO₄ の沈着を三つの並行する化学反応としてモデル化を行う。

3.4.1.1 考慮される化学反応

Ru の壁面材料への沈着挙動を理解するために、以下の化学反応を考慮した。

1. 不可逆的な化学吸着

RuO₄ が壁面材料と不可逆的に反応し、RuO₂ として沈着する反応。

2. 自己触媒的吸着反応

既に沈着した RuO₂ へ RuO₄ が沈着する二次反応 (RuO₄ + RuO₂ → 2RuO₂)。

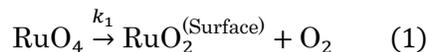
3. エアロゾル化反応

気相中の RuO₄ が RuO₂ のエアロゾルに変化する反応。

考慮した化学反応の見かけの反応速度定数について、以下のように取り扱うことで、RuO₄ の減少挙動を解析し、材料表面での反応性の違いを評価する。

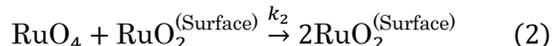
表面沈着による RuO₂ の生成

RuO₄ が材料表面で、見かけの反応速度定数 k_1 で分解し、RuO₂ となる反応(1) を仮定する。ここでは、① 沈着反応という不均一系での反応を均一系で取り扱う、② 反応相手となる壁面材料は大過剰に存在すると仮定し、擬一次反応として扱う、③ RuO₄ の気相中での拡散は考慮しない、④ Ru の沈着が進行した場合、本来の壁面が全て RuO₂(Surface) で被覆されるが、これを考慮しない、等の簡略化がなされている。



RuO₂ (表面) による自己触媒反応

反応(1)で生成した RuO₂(Surface)が見かけの反応速度定数 k_2 で RuO₄ と反応する、反応(2)を仮定する。ここでは、① 本来は、RuO₂(Surface)は表面のみが反応(2)に関与するはずであるが、全量が反応に関与すると仮定する、② ①と関連して、RuO₂ (Surface) のスポット形成³⁻⁸⁾を考慮しない、③ RuO₄ の気相中での拡散は考慮しない、等の簡略化がなされている。



エアロゾル RuO₂ の生成

反応(1)、反応(2)とは独立して、気相中で RuO₄が見かけの反応速度定数 k_3 で RuO₂ のエアロゾルに変化する、反応(3)を仮定する。ここでは、RuO₂(Aerosol)表面でも反応(2)と同様の反応が生じる可能性があるが、これを考慮せず、モデルの簡略化を行っている。



3.4.1.2 微分方程式の導出

上述の3つの化学反応から、RuO₄の濃度[RuO₄]等について、微分方程式を導出する。

RuO₄ 量 (濃度) の変化

反応(1)~(3)で RuO₄が消費されるとし、以下の式(4)を得る：

$$\frac{d[\text{RuO}_4]}{dt} = -k_1[\text{RuO}_4] - k_2[\text{RuO}_4][\text{RuO}_2^{(\text{Surface})}] - k_3[\text{RuO}_4] \quad (4)$$

RuO₂(Surface)量 (濃度) の変化

反応(1)と反応(2)が起き、壁面材料の表面に RuO₂(Surface)が生成される以下の式(5)を得る：

$$\frac{d[\text{RuO}_2^{(\text{Surface})}]}{dt} = k_1[\text{RuO}_4] + k_2[\text{RuO}_4][\text{RuO}_2^{(\text{Surface})}] \quad (5)$$

RuO₂(Aerosol)量（濃度）の変化

エアロゾルが反応(3)で生成されると仮定し、式(6)を得る：

$$\frac{d[\text{RuO}_2^{(\text{Aerosol})}]}{dt} = k_3[\text{RuO}_4] \quad (6)$$

3.4.1.3 プログラムの作成

3.4.1.2 に示す連立微分方程式について、Python の Numpy を用いて数値解を得た。数値計算の実行においては、`scipy.integrate.solve_ivp` 関数を用いて、定義した微分方程式モデルを数値的に解いた。初期条件として、RuO₄ の初期量を 1.0、表面 RuO₂ とエアロゾル RuO₂ の初期量を 0.0 と設定した。パラメータ (k_1, k_2, k_3) には仮の値を設定し、時間範囲 (`t_span`) を [0, 100] と設定して、この範囲で時間発展を計算した。コードの主要部分を以下に示す。

```
# モデル関数
def model(t, y, k1, k2, k3):
    RuO_4, RuO_2_surface, RuO_2_aero = y
    dRuO_4 = -k1*RuO_4 - k2*RuO_4*RuO_2_surface - k3*RuO_4
    dRuO_2_surface = k1*RuO_4 + k2*RuO_4*RuO_2_surface
    dRuO_2_aero = k3*RuO_4
    return [dRuO_4, dRuO_2_surface, dRuO_2_aero]

# 初期条件とパラメータ
y0 = [1.0, 0.0, 0.0] # RuO_4=1, 他は0
k1, k2, k3 = 0.001, 0.1, 0.001 # 仮の速度定数
t_span = [0, 100] # 時間範囲

# 微分方程式を解く
sol = solve_ivp(model, t_span, y0, args=(k1, k2, k3), dense_output=True)
t = np.linspace(0, 100) # 時間軸
y = sol.sol(t) # 解を取得

# 残存率、エアロゾル RuO_2、表面 RuO_2 の量を計算
eta = y[0] / y0[0] # RuO_4 の残存率
RuO_2_aero = y[2] # エアロゾル化した RuO_2 の量
RuO_2_surface = y[1] # 表面に沈着した RuO_2 の量
```

3.4.1.4 モデルの検証

3.4.1.3 で作成したプログラムの計算結果を以下に示す。図 3.179 は $k_1, k_2, k_3 = 0.001, 0.1, 0.001$ 、0.001 を条件として計算した結果であり、図 3.180 は $(k_1, k_2, k_3 = 0.01, 0.1, 0.001)$ として、表面の反応性をより高く設定したものである。 k_1 が小さい (=表面が不活性) 条件では自己触媒反応が観測され、 k_1 が大きい場合には不明瞭であった。この関係は、後述の石英と SUS の試験結果に相似したものである。少なくとも、今回作成した簡便なモデルで、 RuO_4 の減少挙動を模擬しうる事が分かる。

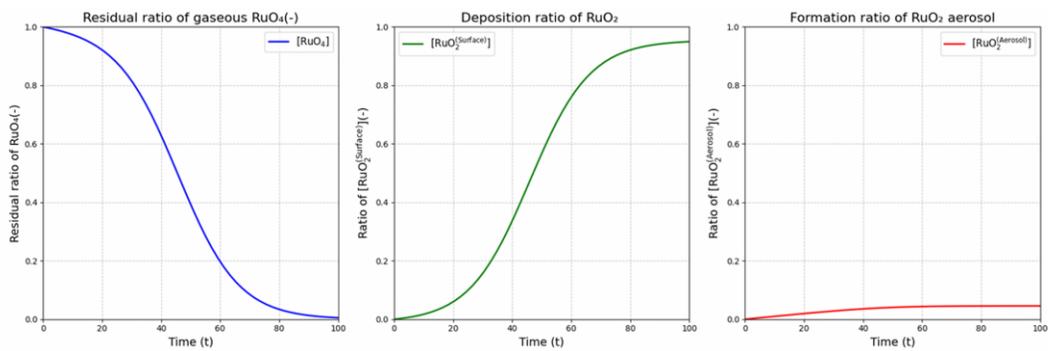


図 3.179 RuO₄ 沈着モデル計算結果 ($k_1, k_2, k_3 = 0.001, 0.1, 0.001$)

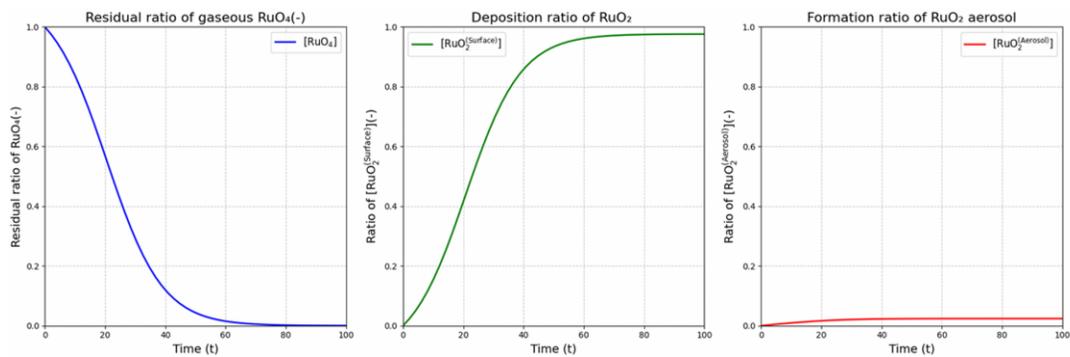


図 3.180 RuO₄ 沈着モデル計算結果 ($k_1, k_2, k_3 = 0.01, 0.1, 0.001$)

3.4.2 試験結果のフィッティング

3.4.1.3で作成したプログラムを基に、既存の試験データ^{3,4)}をフィッティングするプログラムを作成し、乾燥空気中でのRuO₄の分解挙動に関するデータを解析した。その結果、 k_1, k_2 の値を得た。結果を図 3.181 および表 3.3 に示す。フィッティング結果は概ね良好であり、簡易モデルの適用が可能であった。表 3.3 に示す k_1, k_2 の値を比較すると、 k_1 の値は温度上昇に伴い微増し、 k_2 は大きく増加する傾向が見られた。これは、表面のRuO₄に対する化学的活性について石英 < RuO₂ を再現したものであると考察される。

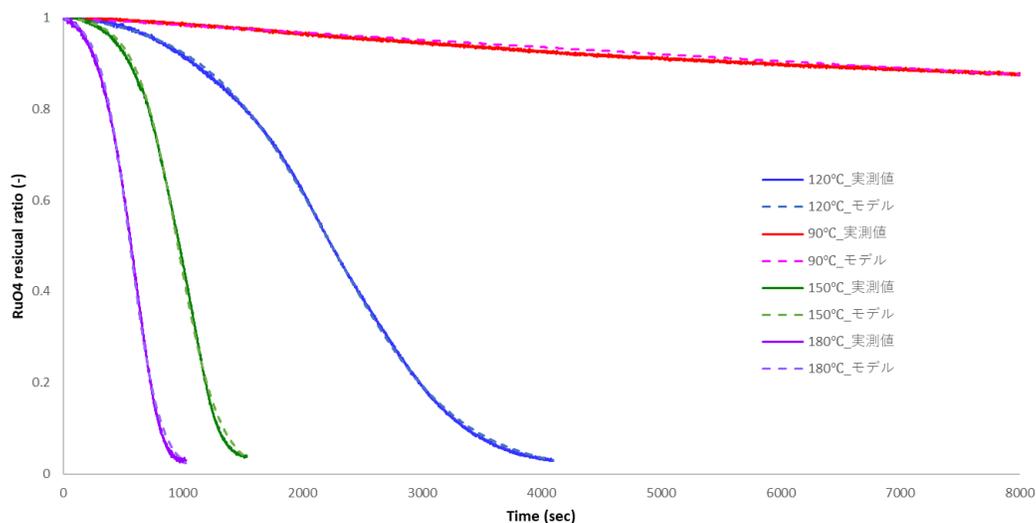


図 3.181 図 2 - 13: フィッティング結果(石英容器)

表 3.3 解析から得られた k_1 と k_2

温度 (°C)	k_1	k_2
90	1.67×10^{-5}	0
120	2.83×10^{-5}	1.84×10^{-3}
150	2.37×10^{-5}	5.72×10^{-3}
180	9.36×10^{-5}	7.85×10^{-3}

次に、先行研究³⁻⁹⁾で実施したペイント材と SUS304 箔（～2014 まで実施された三者共同研究³⁻⁹⁾で用いられた SUS ライナーと同じ素材。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、組成: C = 0.0058%, Si = 0.57%, Mn = 0.79%, P = 0.035%, S = 0.003%, Ni = 8.48%, Cr = 18.16%）に対する RuO₄ の沈着挙動（130 °C）について、試験データのフィッティングを試みた。結果を以下に示す（図 3.182、図 3.183）。先に示した石英容器内での沈着挙動と比較すると、計算値と実測値には乖離が見られるものの、 k_1 および k_2 を取得することができた。モデルからの乖離は、封入系による外乱（漏洩、パッキン材への沈着）が影響したことが考えられる。面積当たりの k_1 (s⁻¹・mm⁻²) は SUS : Paint = 1:5.7 であり、両者の RuO₄ に対する化学的活性を反映した関係が得られた。一方で、 k_2 の値は、石英 120°C = 1.84×10⁻³、SUS130°C = 1.71×10⁻³、ペイント 130°C = 0.98×10⁻³ と似た値を示し、RuO₂ による分解促進の影響も評価することができた。

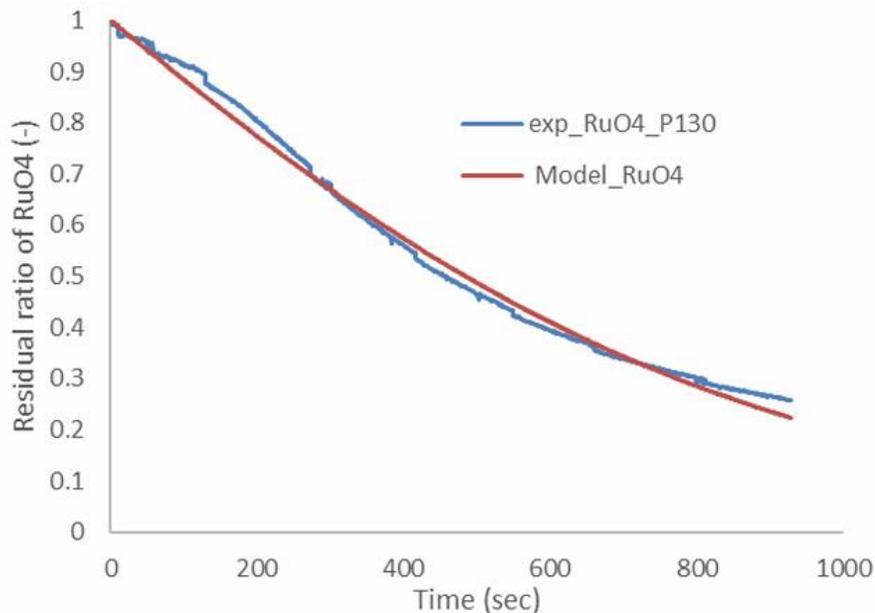


図 3.182 フィッティング結果(ペイント, 130°C)

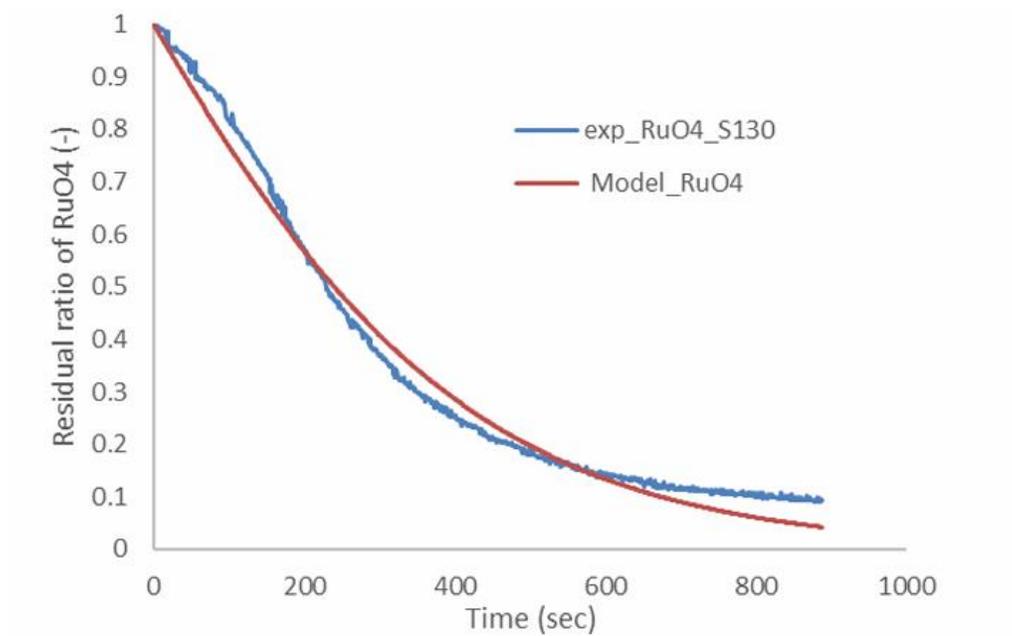


図 3.183 フィッティング結果(SUS, 130°C)

以上より、作成した簡便モデルであっても試験データをフィッティングし、 k_1, k_2 の値を得ることで、 RuO_4 の沈着材料について相対的な活性の高さを議論できると判断し、本研究で得た試験データについてもフィッティングと k_1, k_2 の値の取得を試みた。

3.4.2.1 本研究で得られた試験データのフィッティング

本研究で得られた試験データを、上述の沈着モデルによってフィッティングした。結果を図 3.184-図 3.189 に示す。概ね良好なフィッティングの結果を得た。空気中や硝酸蒸気を共存させた試験では、計算値と実測値の違いは小さかった。NO_xを添加した試験ではフィッティングの精度がやや悪かった。NO_xによる測定妨害がデータの品質を低下させ、結果としてフィッティング精度が悪くなった可能性がある。

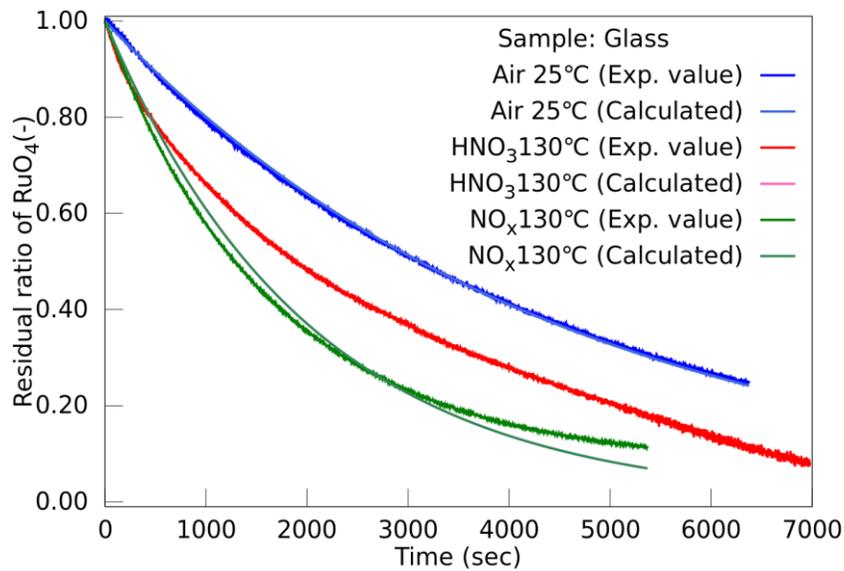


図 3.184 フィッティング結果 (ホウケイ酸ガラス)

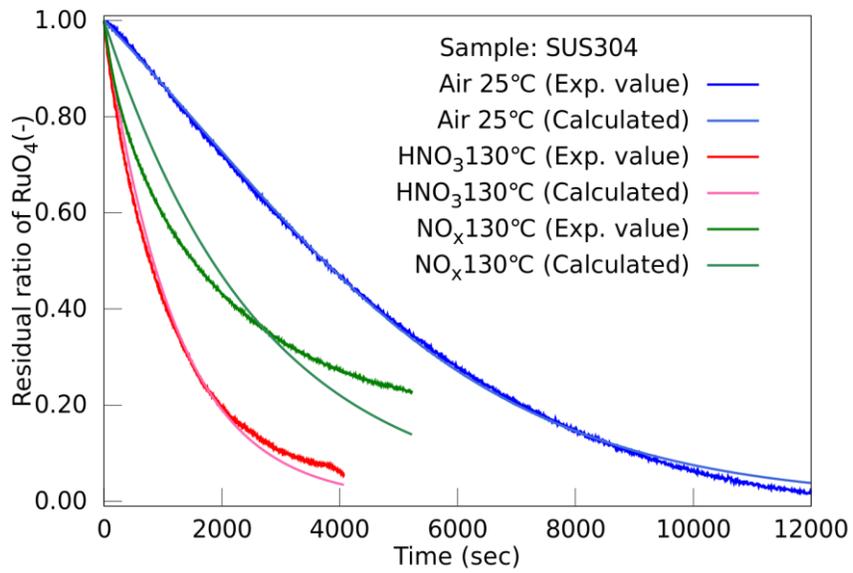


図 3.185 フィッティング結果 (SUS304)

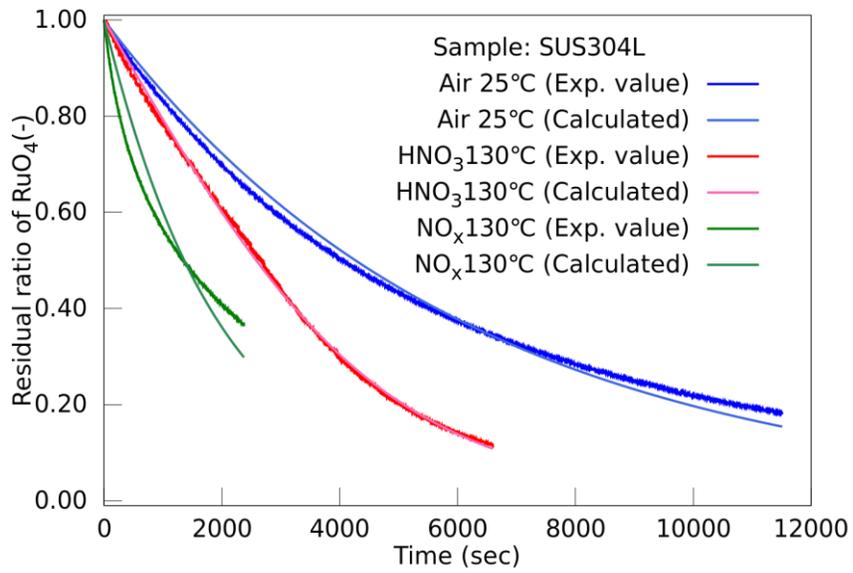


図 3.186 フィッティング結果 (SUS304L)

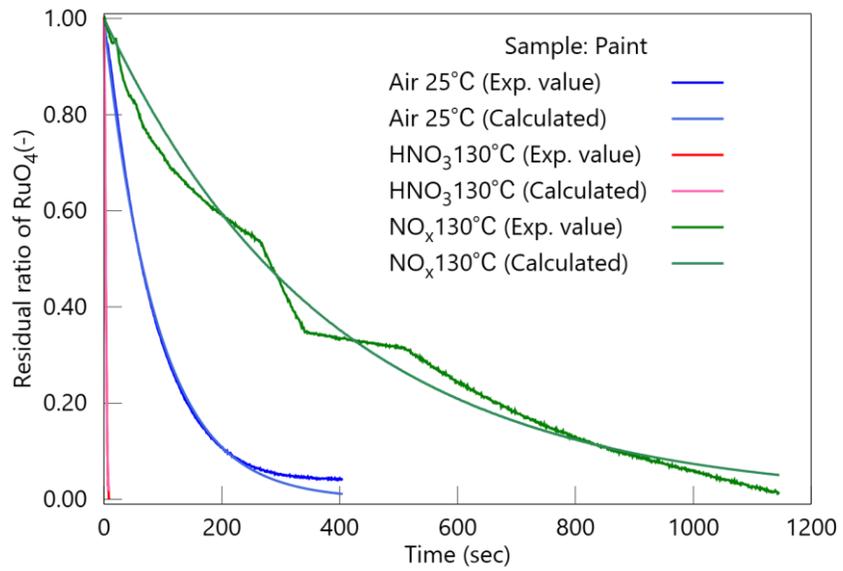


図 3.187 フィッティング結果 (ペイント)

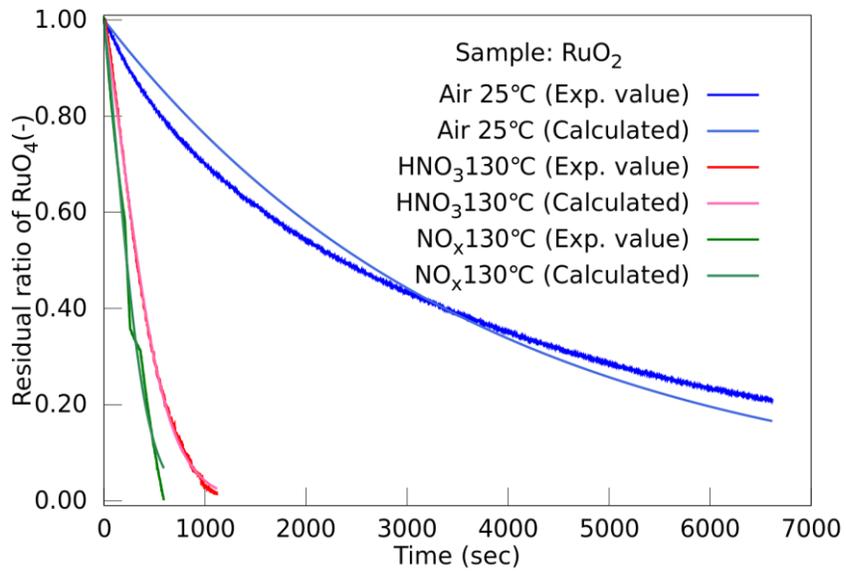


図 3.188 フィッティング結果 (RuO₂)

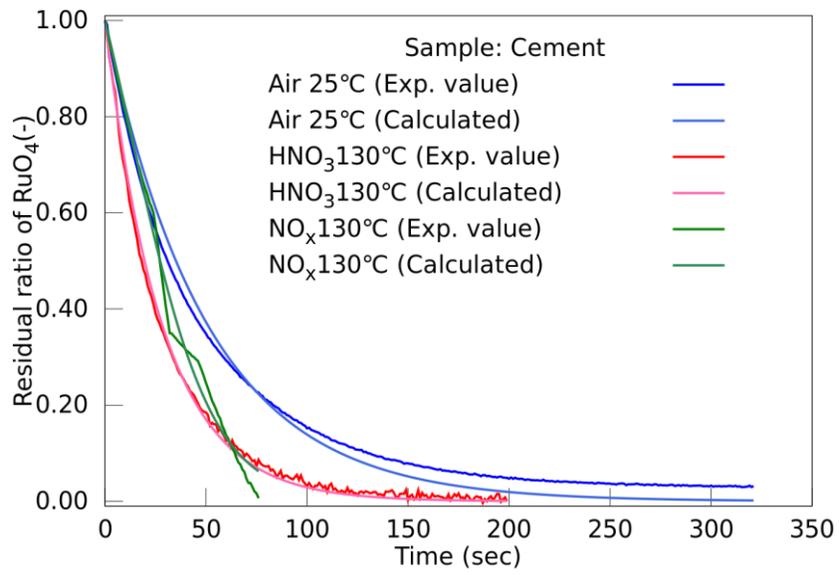


図 3.189 フィッティング結果 (セメント)

3.4.3 Ru の沈着事象の整理

表面の活性を示す k_1 について、以下の関係を得た (表 3.4)。比較結果を総括すると、

室温：ガラス < SUS304 \approx SUS304L < RuO₂ << ペイント < セメント

硝酸：ガラス < SUS304 \approx SUS304L < RuO₂ << セメント < ペイント

NO_x：ガラス < SUS304 \approx SUS304L < RuO₂ <<< ペイント < セメント

との結果を得た。共存ガスと材料の反応の影響も考えられる (硝酸とペイント・セメントの反応など) > 0.1 程度が本試験系で取り扱える分解速度の下限値で、それを下回ると外乱の影響を受け過大評価されるものと考えられる。

表 3.4 各試験条件と得られた k_1 および k_2 の比較

Surface material	Temperature (°C)	Atmopheric gas	k_1/area (s ⁻¹ ·m ⁻²) (vs glass)	k_2/area (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹ ·m ⁻²)*
Glass	25	Air	0.03	0
SUS304	25	Air	0.07 (x2)	0.13
SUS304L	25	Air	0.09 (x3)	0
RuO ₂	25	Air	0.15 (x5)	0.26
Paint	25	Air	6.24 (x188)	0
Cement	25	Air	12.85 (x388)	0
Glass	130	HNO ₃ + H ₂ O	0.05	0
SUS304	130	HNO ₃ + H ₂ O	0.47 (x9)	0
SUS304L	130	HNO ₃ + H ₂ O	0.12 (x2)	0.13
RuO ₂	130	HNO ₃ + H ₂ O	1.58 (x32)	3.38
Paint	130	HNO ₃ + H ₂ O	56.52 (x1141)	337.87
Cement	130	HNO ₃ + H ₂ O	23.05 (x465)	0
Glass	130	NO + NO ₂	0.07	0
SUS304	130	NO + NO ₂	0.21 (x3)	0
SUS304L	130	NO + NO ₂	0.29 (x4)	0
RuO ₂	130	NO + NO ₂	2.29 (x32)	5.17
Paint	130	NO + NO ₂	1.45 (x20)	0
Cement	130	NO + NO ₂	11.18 (x156)	21.35

3.5 本章の総括

本章では、蒸発乾固事故時における RuO_4 の材料表面への沈着挙動について、各種材料検体を対象とした試験を通じて評価を行った。得られた知見に基づき、 Ru の沈着機構に関するモデル化を試み、反応挙動の理解を試みた。試験では、ホウケイ酸ガラス、SUS304/SUS304L、ペイント材、 RuO_2 塗布ガラス、セメントを対象とし、硝酸蒸気および NO_x の共存下における RuO_4 の分解・沈着挙動を UV 分光法により測定した。その結果、以下の知見が得られた。

- ・ 材料によって RuO_4 の沈着速度に大きな差があり、特にペイント材とセメント材では極めて速い沈着が観測された。これに対し、ガラスや SUS 材では RuO_4 の沈着速度は比較的緩やかであった。
- ・ 硝酸蒸気や NO_x は RuO_4 を気相中で安定化する効果を持つが、この効果は沈着する材料検体により異なり、ペイントやセメントのように高い反応性を有する材料では安定化効果は観測されないか、限定的であった。
- ・ RuO_2 と考えられる黒色の沈着物が観測されたという試験結果に基づき、 RuO_4 の沈着機構は単純な物理吸着ではなく、化学吸着であることが確認された。

これらの試験結果を踏まえ、本研究では RuO_4 の分解・沈着挙動を 3 つの並行する反応によって記述するモデルを構築した。具体的には、① RuO_4 の材料表面への不可逆的な化学吸着、②生成した $\text{RuO}_2(\text{Surface})$ への沈着、③気相中での RuO_2 エアロゾル生成、の 3 反応を仮定し、それぞれに対応する見かけの反応速度定数 $k_1 \sim k_3$ を導入することで、 RuO_4 濃度および生成 RuO_2 量の時間変化を微分方程式として記述した。このモデルは既往の試験データや本研究で得られた試験データについて、 RuO_4 の現象挙動をよく再現した。各材料への沈着の程度を k_1 の値で整理することができ、蒸発乾固事故における Ru の壁面沈着に関する 1 つの指標を得ることができた。

3.6 参考文献

- 3-1) 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..
- 3-2) 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.
- 3-3) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 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 事業報告書. 2024.
- 3-4) 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.
- 3-5) Yoshida N, Ohno T, Amano Y, et al. Migration behavior of gaseous ruthenium tetroxide under boiling and drying accident condition in reprocessing plant. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2018;55:599–604.
- 3-6) 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* [Internet]. 2020;2020–014. Available from: <https://jopss.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Research-2020-014.pdf>.
- 3-7) Yoshida N, Ohno T, Amano Y, et al. Release Behavior of Gaseous Ruthenium Tetroxide During Heating of High-Level Liquid Waste Simulant During Simulated Accident Conditions. *Nuclear Technology*. 2024;210:1999–2007.
- 3-8) Ortnier 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.
- 3-9) 「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.

4. 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 緒言

4.1.1 本研究の目的

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る。その際、移行経路の温度が露点を下回ると蒸気の凝縮が発生し、気相中の Ru が凝縮液中へ移行すると考えられる。先行研究⁴⁻¹⁻⁸⁾では、経路温度、蒸気量、蒸気組成、NO_xの存在が Ru の移行挙動に与える影響について検討されている。その結果、蒸気の凝縮速度が比較的大きい場合、NO_xの影響が顕著となり、NO_xが凝縮水に溶解し HNO₂へ変化することで、液相中へ移行した RuO₄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発生することが明らかになっている。この NO_xは乾固段階において支配的な雰囲気ガスとして考えられていることから、Ru の液相移行に関してその影響を評価する必要がある。また、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が報告されている。⁴⁻⁶⁻⁸⁾ 本研究では、先行研究の化学吸収モデルに着目し、その適用範囲の検討を行うとともに、より実際の事故条件に近い試験を実施することで、モデル式の妥当性を評価し、得られた試験結果の解析を行った。

4.1.2 先行研究と本研究の位置づけ

RuO₄の液相移行に関する先行研究としては、Atomic Energy Research Establishment (AERE) や JAEA による濡れ壁塔型の試験^{4-9),4-6)}、PNC（動力炉・核燃料開発事業団）および JAEA によるガス吸収瓶を用いた試験^{4-10),4-11)}、JAEA や日本原燃（JNFL）による蒸気凝縮を発生させる試験^{4-2-4,12), 4-11)}、静置した液相への吸収を測定する試験⁴⁻¹⁴⁾、スプレー液への吸収を測定する試験⁴⁻²⁾、洗浄塔（充填塔）での吸収を評価する試験⁴⁻¹⁵⁾などがある。これらの研究では、蒸気凝縮とガス吸収が同時に発生する複雑な系において試験データを取得し、モデル化が試みられてきた。^{4-13,16,17)}しかし、得られたデータから基礎的な物性値を抽出するには限界があった。^{4-18,19)}本研究では、より実験的に制御された条件で Ru の液相移行を解析し、既存のモデルの適用範囲と妥当性を検証する。

4.2 試験

4.2.1 Ru 気液接触試験装置

本研究では、濡れ壁塔に相当する「Ru 気液接触試験装置」を使用した（図 4.1）。本試験装置は、先行研究⁴⁻⁷⁾で用いられた装置と基本的に同一である。Ru が接触する部材には化学的に不活性な PTFE やガラスを使用している。また、液相の種類を変更できるように、化学耐性のあるポンプを用いた送液仕様としている。本試験装置では、RuO₄を含む空気を吸収セル内の吸収液と接触させ、その移行量を測定する。吸収セルを通過した RuO₄は後段のガス吸収瓶にて全量回収される。吸収液とガス吸収瓶で回収された Ru 量を比較することで、Ru の液相移行速度を評価する。試験装置の諸元は表 4.1 にまとめた。

試験装置（図 4.1）の部位の役割については以下の通りである。

- 分光セル（Quartz cell）：RuO₄ の供給速度を測るための分光セル。
- 吸収セル（Gas absorption cell）：吸収液と RuO₄ を含む空気を接触させる容器。
- RuO₄ Trap absorbent：吸収セルを通過した Ru を吸収し、供給 Ru の全量を装置内で回収するための溶液。
- ガス吸収瓶：RuO₄ Trap absorbent を収めている容器。
- Tube washing solution：吸収セルからガス吸収瓶までの経路で、Ru が沈着されないよう断続的に供給している溶液であり、組成は RuO₄ Trap absorbent と同一である。

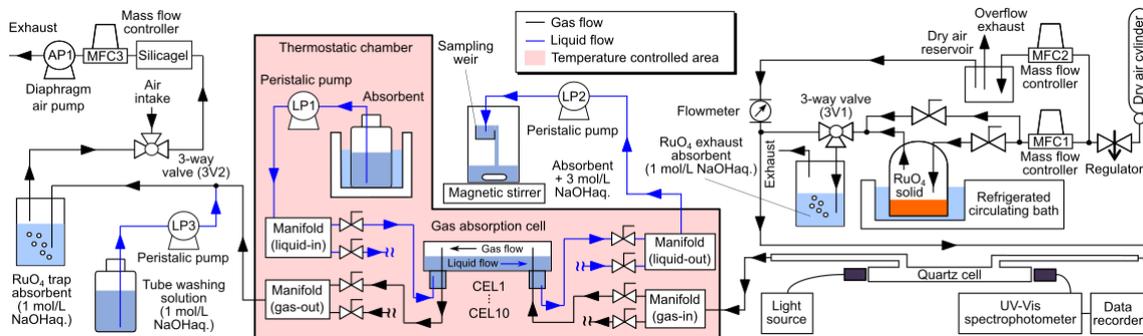


図 4.1 Ru 気液接触試験装置の概略図

表 4.1 Ru 気液接触試験装置諸元および試験時のパラメータ

試験装置寸法およびパラメータ	単位	値
セル内径	m	0.019
セル内径長さ	m	0.1
セル内体積	m ³	2.84×10 ⁻⁵
吸収液体積	m ³	1.00×10 ⁻⁵
吸収液液深	m	7.28×10 ⁻³
気液接触面積	m ²	1.85×10 ⁻³
気相体積	m ³	1.84×10 ⁻⁵
気相断面積	m ²	1.00×10 ⁻⁴
検体ガス滞留時間	sec	4.175
検体ガス管内平均流速 $u = V/S$	m/s	0.184
密度 (空気)	kg/m ³	1.2
粘性係数 (空気)	Pa · S	1.80×10 ⁻⁵
ぬれぶち長さ	m	4.13×10 ⁻²
レイノルズ数 $Re = \rho u D / \mu =$	-	505.3

4.2.2 試験条件

試験は温度、液相中の硝酸濃度、 HNO_2 濃度をパラメータとして実施した（表 4.2）。特に、先行研究⁴⁷⁾で取得された、 55°C を超える温度領域のデータを取得することを目的とした。液相に HNO_2 を含む試験は、実事故条件における液相組成を想定し、対照試験として純水および硝酸水溶液を用いた試験も実施した。詳細な試験条件を付録（表 S4-1 および表 S4-2）に示す。

表 4.2 Ru 気液接触試験装置条件

試験	恒温槽 吸収液温度 ($^\circ\text{C}$)	供給 HNO_3 濃度 (mmol/L)	供給 NaNO_2 濃度 (mmol/L)	試験時間 (min)
60-W	60	0	0	10
60-0		100	0	10
60-2		100	2	10
60-10		100	10	10
70-W	70	0	0	10
70-0		100	0	10
70-2		100	2	10
70-10		100	10	10

4.2.3 試験方法

RuO_4 の供給速度を測定するため、所定のキャリアガス流速で気体状 RuO_4 を分光セルへ供給した。検体ガス中の RuO_4 の吸光度を観測し、 306 nm で約 0.03 の値で安定したことを確認した後、吸収セルへ吸収液を供給した。吸収液は、吸収セルの約半分の容積を満たすように供給し、回収系の送液ポンプの流速を制御した。液面が安定した後、バルブ操作により検体ガスを吸収セルへ供給した。供給する吸収液の温度は恒温槽によって常時モニタリングされ、設定温度が維持されていることを確認した。

吸収液を回収する容器には、あらかじめ 50 mL (1000 mmol/L HNO_3 の場合は 150 mL) の 3 mol/L NaOH 水溶液を添加し、回収時には攪拌しながら吸収液を滴下することで、 RuO_4 の再揮発を抑制しつつ回収を行った。

試験開始後、4分、8分、10分の時点でサンプリングを実施し、さらに全量回収した吸収液も検体とした。また、吸収セルを通過した検体ガスは RuO_4 Trap absorbent（図 4.1）へ送られ、吸収液で捕集されなかった Ru が回収されるようにした。Ru の流路沈着を防ぐため、Tube washing solution（ RuO_4 Trap absorbent と同じ濃度の NaOH 水溶液）を微量ずつ供給し、流路を洗浄しながら検体ガスを供給した。

試験後、吸収セルをペルオキソ二硫酸カリウム溶液で洗浄し、セル内壁に沈着した Ru 量も分析した。各検体中の Ru 量の分析は、ICP-MS (Perkin-Elmer ELAN DRc-e) を用いて行った。

4.2.4 試験データの整理方法

Ru 気液接触試験で得られたデータの整理方法は、試験条件に応じて以下の 2 つの手法を適用した。

- HNO₂ を含まない試験：液相物質移動係数と温度の関係を、回帰式を用いて整理した。
- HNO₂ を含む試験：迅速擬一次反応によるガス吸収モデルを適用しデータを整理した。詳細な解析結果については、4.4 節にて後述する。

4.3 試験結果

試験結果を表 4.3 および表 4.4 に示す。試験結果によると、HNO₂ を添加した試験では、Ru のセル内沈着割合が高く、液相移行と壁面沈着の両方が生じていたと考えられる。また、得られた液相物質移動係数を用いたデータ整理については、過去の試験データと併せて 4.4.12 節で詳細に解析を行った。

表 4.3 試験結果の一覧 (60 °C条件)

試験パラメータ	単位	60-W	60-0	60-2	60-10-1	60-10-2
吸収液回収量	L	0.313	0.31	0.31	0.313	0.311
吸収液供給速度	L/s	4.38×10 ⁻⁴	4.33×10 ⁻⁴	4.33×10 ⁻⁴	4.38×10 ⁻⁴	4.35×10 ⁻⁴
吸収液分取検体①中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	57	68	169	264	264
吸収液分取検体②中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	68	84	103	257	275
吸収液分取検体③中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	56	79	98	250	316
セル内吸収液中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	56	80	118	269	279
1ppb 確認	-	0.790	0.810	0.810	0.800	0.380
セル内吸収液中 Ru 濃度	mol/L	7.01×10 ⁻⁷	9.77×10 ⁻⁷	1.44×10 ⁻⁶	3.33×10 ⁻⁶	7.26×10 ⁻⁶
吸収液分取検体①中 Ru 濃度	mol/L	7.14×10 ⁻⁷	8.31×10 ⁻⁷	2.06×10 ⁻⁶	3.27×10 ⁻⁶	6.87×10 ⁻⁶
吸収液分取検体②中 Ru 濃度	mol/L	8.52×10 ⁻⁷	1.03×10 ⁻⁶	1.26×10 ⁻⁶	3.18×10 ⁻⁶	7.16×10 ⁻⁶
吸収液分取検体③中 Ru 濃度	mol/L	7.01×10 ⁻⁷	9.65×10 ⁻⁷	1.20×10 ⁻⁶	3.09×10 ⁻⁶	8.23×10 ⁻⁶
セル内吸収液中 Ru 量	mol	2.20×10 ⁻⁷	3.03×10 ⁻⁷	4.47×10 ⁻⁷	1.04×10 ⁻⁶	2.26×10 ⁻⁶
分取検体①見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	2.23×10 ⁻⁷	2.57×10 ⁻⁷	6.40×10 ⁻⁷	1.02×10 ⁻⁶	2.14×10 ⁻⁶
分取検体②見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	2.67×10 ⁻⁷	3.18×10 ⁻⁷	3.90×10 ⁻⁷	9.95×10 ⁻⁷	2.23×10 ⁻⁶
分取検体③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	2.20×10 ⁻⁷	2.99×10 ⁻⁷	3.71×10 ⁻⁷	9.68×10 ⁻⁷	2.56×10 ⁻⁶
セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/s	3.66×10 ⁻¹⁰	5.05×10 ⁻¹⁰	7.45×10 ⁻¹⁰	1.74×10 ⁻⁹	3.77×10 ⁻⁹
セル洗浄液容量	ml	33	32	41	34	32
セル洗浄液中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	858	126	1523	1256	699
セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L	8.49×10 ⁻⁶	1.25×10 ⁻⁶	1.51×10 ⁻⁵	1.24×10 ⁻⁵	6.92×10 ⁻⁶
セル洗浄液中 Ru 量	mol	2.80×10 ⁻⁷	3.99×10 ⁻⁸	6.18×10 ⁻⁷	4.23×10 ⁻⁷	2.21×10 ⁻⁷
1ppb 確認	-	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
セル洗浄液中 Ru 量(1ppb 補正後)	mol	3.30×10 ⁻⁷	4.69×10 ⁻⁸	7.27×10 ⁻⁷	4.97×10 ⁻⁷	2.60×10 ⁻⁷
セル内沈着 Ru 割合	%	27.19	3.98	48.15	30.97	9.85
セル内 Ru 捕集速度	mol/s	9.15×10 ⁻¹⁰	5.83×10 ⁻¹⁰	1.96×10 ⁻⁹	2.56×10 ⁻⁹	4.20×10 ⁻⁹
出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	ml	240	240	240	240	240
出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	ppb	229	286	116	23	43
1ppb 確認	-	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82
出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L	2.76×10 ⁻⁶	3.45×10 ⁻⁶	1.40×10 ⁻⁶	2.78×10 ⁻⁷	5.19×10 ⁻⁷
出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol	6.63×10 ⁻⁷	8.28×10 ⁻⁷	3.36×10 ⁻⁷	6.66×10 ⁻⁸	1.25×10 ⁻⁷
合計 Ru 回収量	mol	1.21×10 ⁻⁶	1.18×10 ⁻⁶	1.51×10 ⁻⁶	1.61×10 ⁻⁶	2.64×10 ⁻⁶
捕集 Ru 量	%	45.296	29.698	77.748	95.850	95.291
出口ガス吸収瓶 Ru 量	%	54.704	70.302	22.252	4.150	4.709
試験中 Ru 供給速度	mol/s	2.02×10 ⁻⁹	1.96×10 ⁻⁹	2.52×10 ⁻⁹	2.68×10 ⁻⁹	4.41×10 ⁻⁹
Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m ³	4.97×10 ⁻⁴	4.83×10 ⁻⁴	6.19×10 ⁻⁴	6.58×10 ⁻⁴	1.08×10 ⁻³
HNO ₂ イオンモル数	mol	0	0	6.20×10 ⁻⁴	3.13×10 ⁻³	3.11×10 ⁻³
物質移動流束 吸収液+セル	mol/m ² /s	4.95×10 ⁻⁷	3.16×10 ⁻⁷	1.06×10 ⁻⁶	1.39×10 ⁻⁶	2.27×10 ⁻⁶
物質移動係数 吸収液+セル	m/s	9.97×10 ⁻⁴	6.54×10 ⁻⁴	1.71×10 ⁻³	2.11×10 ⁻³	2.10×10 ⁻³
分取検体①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/s	1.00×10 ⁻³	5.92×10 ⁻⁴	1.77×10 ⁻³	2.11×10 ⁻³	2.09×10 ⁻³
分取検体②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/s	1.04×10 ⁻³	6.73×10 ⁻⁴	1.69×10 ⁻³	2.11×10 ⁻³	2.10×10 ⁻³
分取検体③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/s	9.97×10 ⁻⁴	6.49×10 ⁻⁴	1.69×10 ⁻³	2.11×10 ⁻³	2.11×10 ⁻³
分取検体①~③見掛物質移動係数 吸収液+セル 平均値	m/s	1.01×10 ⁻³	6.38×10 ⁻⁴	1.71×10 ⁻³	2.11×10 ⁻³	2.10×10 ⁻³
Ru:HNO ₂ モル比	-	0	0	411	1950	1176
物質移動流束 吸収液のみ	mol/m ² /s	1.98×10 ⁻⁷	2.73×10 ⁻⁷	4.03×10 ⁻⁷	9.39×10 ⁻⁷	2.04×10 ⁻⁶
物質移動係数 吸収液のみ	m/s	3.99×10⁻⁴	5.66×10⁻⁴	6.51×10⁻⁴	1.43×10⁻³	1.88×10⁻³
分取検体①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/s	4.04×10 ⁻⁴	5.00×10 ⁻⁴	8.27×10 ⁻⁴	1.42×10 ⁻³	1.87×10 ⁻³
分取検体②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/s	4.66×10 ⁻⁴	5.87×10 ⁻⁴	5.91×10 ⁻⁴	1.40×10 ⁻³	1.88×10 ⁻³
分取検体③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/s	3.99×10 ⁻⁴	5.61×10 ⁻⁴	5.70×10 ⁻⁴	1.39×10 ⁻³	1.91×10 ⁻³
分取検体①~⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ 平均値	m/s	4.23×10 ⁻⁴	5.49×10 ⁻⁴	6.63×10 ⁻⁴	1.40×10 ⁻³	1.88×10 ⁻³

表 4.4 試験結果の一覧 (70 °C条件)

試験パラメータ	単位	70-W	70-0	70-2	70-10-1	70-10-2
吸収液回収量	L	0.305	0.3	0.297	0.315	0.315
吸収液供給速度	L/s	4.25×10 ⁻⁴	4.17×10 ⁻⁴	4.12×10 ⁻⁴	4.42×10 ⁻⁴	4.42×10 ⁻⁴
吸収液分取検体①中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	34	26	62	179	176
吸収液分取検体②中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	57	33	141	254	240
吸収液分取検体③中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	57	35	152	256	257
セル内吸収液中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	44	33	120	200	206
1ppb 確認	-	0.774	0.794	0.815	0.855	0.862
セル内吸収液中 Ru 濃度	mol/L	5.68×10 ⁻⁷	4.17×10 ⁻⁷	1.46×10 ⁻⁶	2.32×10 ⁻⁶	2.37×10 ⁻⁶
吸収液分取検体①中 Ru 濃度	mol/L	4.36×10 ⁻⁷	3.26×10 ⁻⁷	7.58×10 ⁻⁷	2.07×10 ⁻⁶	2.01×10 ⁻⁶
吸収液分取検体②中 Ru 濃度	mol/L	7.34×10 ⁻⁷	4.07×10 ⁻⁷	1.72×10 ⁻⁶	2.94×10 ⁻⁶	2.75×10 ⁻⁶
吸収液分取検体③中 Ru 濃度	mol/L	7.26×10 ⁻⁷	4.36×10 ⁻⁷	1.84×10 ⁻⁶	2.97×10 ⁻⁶	2.95×10 ⁻⁶
セル内吸収液中 Ru 量	mol	1.73×10 ⁻⁷	1.25×10 ⁻⁷	4.34×10 ⁻⁷	7.31×10 ⁻⁷	7.45×10 ⁻⁷
分取検体①見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	1.33×10 ⁻⁷	9.78×10 ⁻⁸	2.25×10 ⁻⁷	6.52×10 ⁻⁷	6.35×10 ⁻⁷
分取検体②見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	2.24×10 ⁻⁷	1.22×10 ⁻⁷	5.10×10 ⁻⁷	9.25×10 ⁻⁷	8.66×10 ⁻⁷
分取検体③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	2.21×10 ⁻⁷	1.31×10 ⁻⁷	5.47×10 ⁻⁷	9.34×10 ⁻⁷	9.30×10 ⁻⁷
セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/s	2.89×10 ⁻¹⁰	2.09×10 ⁻¹⁰	7.23×10 ⁻¹⁰	1.22×10 ⁻⁹	1.24×10 ⁻⁹
セル洗浄液容量	ml	29.00	28.00	30.00	32.00	33.00
セル洗浄液中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	55.15	54.19	1333.28	1015.08	870.53
セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L	5.46×10 ⁻⁷	5.36×10 ⁻⁷	1.32×10 ⁻⁵	1.00×10 ⁻⁵	8.61×10 ⁻⁶
セル洗浄液中 Ru 量	mol	1.58×10 ⁻⁸	1.50×10 ⁻⁸	3.96×10 ⁻⁷	3.21×10 ⁻⁷	2.84×10 ⁻⁷
1ppb 確認	-	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
セル洗浄液中 Ru 量(1ppb 補正後)	mol	1.76×10 ⁻⁸	1.67×10 ⁻⁸	4.40×10 ⁻⁷	3.57×10 ⁻⁷	3.16×10 ⁻⁷
セル内沈着 Ru 割合	%	2.51	2.00	49.34	31.78	28.83
セル内 Ru 捕集速度	mol/s	3.18×10 ⁻¹⁰	2.36×10 ⁻¹⁰	1.46×10 ⁻⁹	1.81×10 ⁻⁹	1.77×10 ⁻⁹
出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	ml	240	240	243	243	240
出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	ppb	171.82	233.89	6.05	12.15	11.71
1ppb 確認	-	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L	2.12×10 ⁻⁶	2.89×10 ⁻⁶	7.47×10 ⁻⁸	1.50×10 ⁻⁷	1.44×10 ⁻⁷
出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol	5.09×10 ⁻⁷	6.93×10 ⁻⁷	1.81×10 ⁻⁸	3.64×10 ⁻⁸	3.47×10 ⁻⁸
合計 Ru 回収量	mol	7.00×10 ⁻⁷	8.35×10 ⁻⁷	8.92×10 ⁻⁷	1.12×10 ⁻⁶	1.10×10 ⁻⁶
捕集 Ru 量	%	27.3	17.0	98.0	96.760	96.837
出口ガス吸収瓶 Ru 量	%	72.7	83.0	2.0	3.240	3.163
試験中 Ru 供給速度	mol/s	1.17×10 ⁻⁹	1.39×10 ⁻⁹	1.49×10 ⁻⁹	1.87×10 ⁻⁹	1.83×10 ⁻⁹
Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m ³	2.79×10 ⁻⁴	3.32×10 ⁻⁴	3.55×10 ⁻⁴	4.47×10 ⁻⁴	4.36×10 ⁻⁴
HNO ₂ イオンモル数	mol	0	0	5.94E-04	3.15E-03	3.15E-03
物質移動流速 吸収液+セル	mol/m ² /s	1.72×10 ⁻⁷	1.28×10 ⁻⁷	7.88×10 ⁻⁷	9.82×10 ⁻⁷	9.58×10 ⁻⁷
物質移動係数 吸収液+セル	m/s	6.19×10 ⁻⁴	3.85×10 ⁻⁴	2.22×10 ⁻³	2.19×10 ⁻³	2.20×10 ⁻³
分取検体①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/s	5.17×10 ⁻⁴	3.22×10 ⁻⁴	2.21×10 ⁻³	2.19×10 ⁻³	2.19×10 ⁻³
分取検体②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/s	7.30×10 ⁻⁴	3.79×10 ⁻⁴	2.22×10 ⁻³	2.20×10 ⁻³	2.20×10 ⁻³
分取検体③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/s	7.24×10 ⁻⁴	3.98×10 ⁻⁴	2.23×10 ⁻³	2.20×10 ⁻³	2.21×10 ⁻³
分取検体①~③見掛物質移動係数 吸収液+セル 平均値	m/s	6.57×10 ⁻⁴	3.66×10 ⁻⁴	2.22×10 ⁻³	2.20×10 ⁻³	2.20×10 ⁻³
Ru:HNO ₂ モル比	-	0	0	666	2801	2874
物質移動流速 吸収液のみ	mol/m ² /s	1.56×10 ⁻⁷	1.13×10 ⁻⁷	3.91×10 ⁻⁷	6.59×10 ⁻⁷	6.72×10 ⁻⁷
物質移動係数 吸収液のみ	m/s	5.62×10⁻⁴	3.40×10⁻⁴	1.10×10⁻³	1.47×10⁻³	1.54×10⁻³
分取検体①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/s	4.57×10 ⁻⁴	2.75×10 ⁻⁴	7.47×10 ⁻⁴	1.41×10 ⁻³	1.46×10 ⁻³
分取検体②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/s	6.77×10 ⁻⁴	3.33×10 ⁻⁴	1.19×10 ⁻³	1.59×10 ⁻³	1.61×10 ⁻³
分取検体③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/s	6.71×10 ⁻⁴	3.53×10 ⁻⁴	1.23×10 ⁻³	1.59×10 ⁻³	1.65×10 ⁻³
分取検体①~⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ 平均値	m/s	6.02×10 ⁻⁴	3.20×10 ⁻⁴	1.06×10 ⁻³	1.53×10 ⁻³	1.57×10 ⁻³

4.4 考察

4.4.1 RuO₄の水・硝酸水溶液等への溶解

RuO₄の液相移行について、HNO₂を含まず反応吸収が生じない系では、一般的なガス吸収として整理できる。^{4,7,8)} 物質移動流速(N)を得るために、以下の手順を実施した：

- 気液接触試験の結果を基に、液相物質移動係数(k_L)と温度の関係をプロットし、回帰式(1)を導出。
- 得た k_L の値を用いて、式(2)あるいは式(3)より N を算出する。
- 気相中のRu量については、 $C_{RuO_4(g)}$ あるいは $P_{RuO_4(g)}$ を用いて求める。

なお、4.4.12.1項にて先行研究と本研究で得られたデータの整理を行い、新たな回帰式を得ている。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。

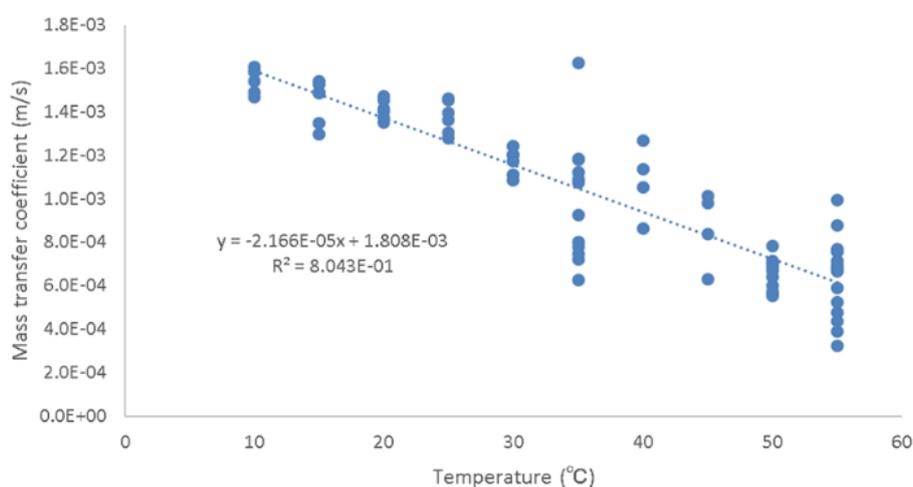


図 4.2 吸収液を水とした場合の Ru 液相物質移動係数と温度の関係

$$k_L = -2.17 \times 10^{-5}T + 1.81 \times 10^{-3} \quad (1)$$

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

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

k_L : 液相物質移動係数 ($m \cdot sec^{-1}$)

T : 温度(°C) (適用範囲は 5~55 →70 °C)

N : 物質移動流束(気液単位接触面積あたりの吸収速度)($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)

$C_{RuO_4(g)}$: RuO₄の気相中濃度($mol \cdot m^{-3}$)

$P_{RuO_4(g)}$: RuO₄の気相中分圧(Pa)

4.4.2 迅速擬一次反応モデルによるガス吸収のモデル化¹

RuO₄のHNO₂水溶液への吸収について、R4年度の試験結果^{4,7)}を基に、以下の3つの仮定を置き、迅速擬一次反応としてモデル化を試みた(図4.3)。

- HNO₂が関与する化学反応を伴うガス吸収(化学吸収)である
- 液相中にはRuO₄に対して大過剰のHNO₂が存在する
- 反応速度は速く、迅速擬一次反応とみなせる

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」を参考に行った。^{4,20)}

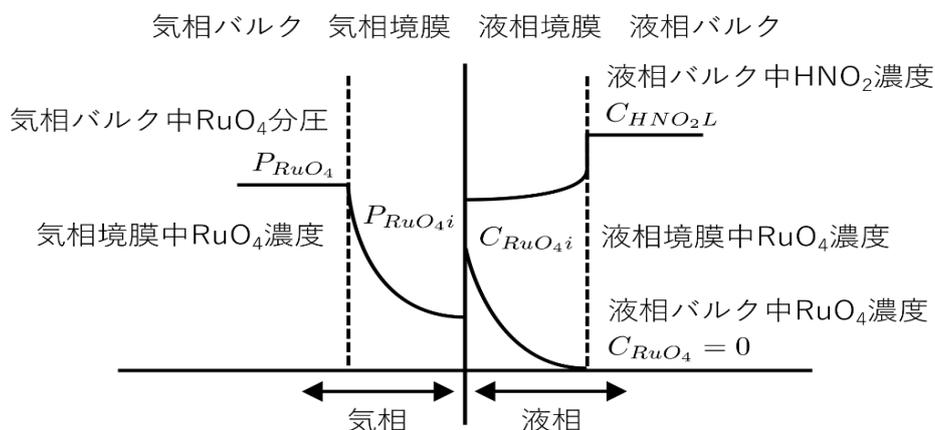


図 4.3 二重境膜モデル

液相バルク中の HNO₂ 濃度 (mol・m⁻³): C_{HNO_2L}

液相境膜中の RuO₄ 濃度 (mol・m⁻³): C_{RuO_4i}

液相バルク中の RuO₄ 濃度 (mol・m⁻³): $C_{RuO_4} = 0$ (擬一次反応による反応吸収を想定)

気相バルク中の RuO₄ 分圧 (Pa): P_{RuO_4}

気相境膜中の RuO₄ 分圧 (Pa): P_{RuO_4i}

4.4.3 量論係数

迅速擬一次反応の成立条件を評価するため、量論係数 b を求めた。

RuO₄とHNO₂の反応によりニトロシルルテニウム錯体が生成するものと仮定し、以下の反応式(4)を用いた。本研究では多核錯体は考慮しない。RuO₄が1分子に対して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。



¹本項の主な内容は先行研究^{4,7)}に記載のものに改訂・修正・補記を加えたものである。

4.4.4 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) の比を反応係数 $\beta(-)$ と定義し、以下の式(5)で表す。

$$\beta = \frac{k_L'}{k_L} \quad (5)$$

本研究では、 k_L' を HNO_2 を添加した際の液相物質移動係数、 k_L を HNO_2 を添加しない硝酸水溶液の液相物質移動係数として計算した。試験データの解析^{4-7,8)}により、 β は温度と HNO_2 濃度 (C_{HNO_2L}) が高いほど増加する傾向を示した。特に、 55°C 以上では β が 3 以上となる場合が見られた。実際の事故環境においては、事象の進展とともに NO_x が生成され、これが凝縮液へと移行することが想定される。⁴⁻²¹⁾ このため、特に大量の NO_x が生成される乾固段階においては、経路内の凝縮液における HNO_2 濃度は、本研究で行った試験条件よりもはるかに高くなると推測される。以上を踏まえると、現時点では迅速擬一次反応による吸収モデルを適用することが妥当と考えられる。

4.4.5 八田数

反応速度と拡散速度の比を表す八田数 γ は、以下の式(6)で定義される。

$$\gamma = \frac{\sqrt{k_2 C_{\text{HNO}_2L} D_{\text{RuO}_4}}}{k_L} \quad (6)$$

γ : 八田数 (-)

D_{RuO_4} : RuO_4 の拡散係数 (m^2/s)

k_L : 物理吸収の場合の液相物質移動係数 (m/s)

迅速擬一次反応の場合、反応係数 β は八田数 γ を用いた以下の式(7)で与えられる。

$$\beta = \frac{\gamma}{\tanh(\gamma)} \quad (7)$$

$\gamma > 3$ 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。

4.4.6 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 4.1 に示す既存のガス吸収モデルに対して、Ru の液相移行がどの程度適応可能かを検討した。試験結果より、高温および高 HNO₂ 濃度条件では $\gamma > 3$ (このとき $\beta \approx \gamma$) となるため、迅速擬一次反応モデルの適用が可能であることが確認された。一方で、他の吸収モデルでは適用条件を満たさなかった。

表 4 - 1 Ru 液相移行の既存のガス吸収モデルに対する適応の検討

モデル	適用条件	RuO ₄ 液相移行への適応性	理由	備考
不可逆瞬間反応 (境膜内反応)	$\gamma > 3, \gamma > 10q,$ $c_{HNO_2L} < (c_{HNO_2i})_c$	適用不可	$\gamma < q$ のため不適合	$(C_{HNO_2})_c = \frac{k_G P_{RuO_4}}{k_L b D_{RuO_4}}$
不可逆瞬間反応 (気液界面反応)	$\gamma > 3, \gamma > 10q,$ $c_{HNO_2L} > (c_{HNO_2i})_c$	適用不可	$\gamma < q$ のため不適合	
迅速擬一次反応	$\gamma > 3, q > 5\gamma$	適用可能	本研究で採用	$q = \left(\frac{D_{HNO_2}}{D_{RuO_4}}\right) \left(\frac{C_{HNO_2L}}{b C_{RuO_4i}}\right)$
迅速二次反応	$\gamma > 3, \gamma < 10q$	適用外	HNO ₂ が大過剰のため不適合	$\chi = \frac{k_L}{D_{RuO_4} a_L} = \frac{1}{a_L \delta_L}$
遅い反応	$\gamma < 0.1, \chi \gamma^2 > 10^2$	適用不可	$\gamma > 3$ のため不適合	
非常に遅い反応	$\gamma < 0.1, \chi \gamma^2 < 10^2$	適用不可	$\gamma > 3$ のため不適合	$C_{HNO_2L} = C_{HNO_2i}$

a_L : 液単位体積あたりの気液接触面積(m⁻¹)、 δ_L : 液相境膜厚み(m)

4.4.7 迅速擬一次反応モデルによるガス吸収のモデル化

Ru の凝縮液へのガス吸収のモデル化は、式(8) 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。

$$N = \frac{P_{RuO_4}}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{\sqrt{k_2 C_{HNO_2L} D_{RuO_4}}}} \quad (8)$$

パラメータの値の取得方法は下表の通りである。

表 4.5 取得するパラメーター一覧

記号	式(8) 中パラメータの意味	単位	値の取得方法
P_{RuO_4}	RuO ₄ 分圧	Pa	所与の条件として与えられる
C_{HNO_2L}	HNO ₂ 濃度	mmol·L ⁻¹ , mol·m ⁻³	所与の条件として与えられる
H	ヘンリー定数	Pa·m ³ ·mol ⁻¹	Sasahira らの試験結果から相関式を得てそれを用いる
k_G	気相物質移動係数	mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹	二重境膜モデルの式より算出
D_{RuO_4}	液相中での RuO ₄ の拡散係数	m ² /s	推算が可能
k_2	RuO ₄ が液相で化学変化する際の反応速度定数	m ³ mol ⁻¹ 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

4.4.8 ヘンリー一定数 H

RuO_4 のヘンリー一定数 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^{4-18,19)}は、Sasahira らの試験結果⁴⁻²²⁾を整理し、ヘンリー一定数の計算式(9)を作成した。本研究ではこの式を用いて、 H を与える。

$$H = \frac{1}{0.143 \times e^{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)} + 0.158(C_{\text{HNO}_3} - 1)} \quad (9)$$

ヘンリー一定数には様々な次元のものがあるが、本稿で扱うヘンリー一定数 H は、特に断りがないう限り、Henry volatility 「 H_v^{pc} ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)」である。不可逆反応を伴う化学吸収を取り扱うため、ヘンリーの法則の成立は形式的な仮定である。

4.4.9 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(10)から求める。

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (10)$$

K_G : 総括物質移動係数

k_G : 気相物質移動係数

H : ヘンリー一定数

k_L : 液相物質移動係数、反応吸収の場合は k_L'

ここで、式(10)中の K_G の定義式を示す(式(11))。 N は測定しているから、実験中の供給 RuO_4 の分圧と、セル通過後の RuO_4 の分圧の差を求め、 K_G を算出する。

$$N = K_G(P_{\text{RuO}_4} - P_{\text{RuO}_4}^*) \quad (11)$$

$P_{\text{RuO}_4}^*$: 平衡状態での RuO_4 の分圧。今回の場合は定常状態の値を採用。

k_L に測定値を用い、 H を式(9)から求めれば、式(10)より k_G を算出することが可能である。ただし、ここで得られる K_G は、あくまでも全体の物質収支から算出したものである。本研究での試験結果のように、供給 Ru の大部分が液相に移行した場合には、気相中の RuO_4 濃度が連続的に変化する(試験装置の仕様上、気相側を攪拌していない)ため、実際の界面での濃度勾配を必ずしも反映しない点に留意する必要がある。

4.4.10 反応速度定数 k_2

式(8)を k_2 について解くと式(12)となる。式(12)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。

$$k_2 = \frac{H^2 k_G^2 N^2}{C_{HNO_2L} D_{RuO_4} (N - k_G P_{RuO_4})^2} \quad (12)$$

4.4.11 RuO_4 の液相拡散係数 D_{RuO_4}

RuO_4 の液相拡散係数は、Wilke-Chang式(13)を用いて推算することが可能である。

$$D_{RuO_4} = \frac{7.4 \times 10^{-8} T \sqrt{\kappa M}}{\mu V_m^{0.6}} \quad (13)$$

式(13)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 ($cm^2 \cdot s^{-1}$)

M : 溶媒(水)の分子量($g \cdot mol^{-1}$)

T : 温度(K)

μ : 溶媒(水)の粘度(cp, $mPa \cdot s$)

V_m : 標準沸点における溶質(RuO_4)の分子体積 ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)

κ : 会合定数、会合度 (-)

溶質を RuO_4 、溶媒を H_2O とした各パラメータは以下の通りである。

溶質: RuO_4 分子量: 165 (g/mol)

密度: 3.29 (g/cm^3)

分子体積 V : 50.15 (cm^3/mol), (165 (g/mol) / 3.29 (g/cm^3) = 50.15 (cm^3/mol)より計算)

溶媒: H_2O 分子量: 18 (g/mol)

粘度 μ : 1.0 (cp) (20 °C)

会合定数 κ : 2.6 (-)

溶媒の粘度 μ は以下の式(14)で与えられる。

$$\mu = 2.414 \times 10^{-2} \times 10^{247.8/(T-140)} \quad (14)$$

式(13)および式(14)より、20°Cでの D_{RuO_4} を計算すると、 $D_{RuO_4} = 1.42 \times 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$ であった。これは、文献値 $D = 7.3 \times 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$ (4-14)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。

4.4.12 先行研究で得られたデータの再整理と本研究で得られたデータの統合

4.4.12.1 物質移動係数の再整理（物理吸収）

本項では、亜硝酸を含まない吸収液を用いた試験の結果を整理し、物質移動係数 (k_L) の再評価を行った。表 4.6、表 4.7、表 4.8 に既往研究⁴⁻⁷で得られた物質移動係数 k_L の試験データと、今回の研究で得られた k_L をまとめた。黄色で示すセルが本研究で取得データである。また、このデータを元に作成した、重み付き最小二乗法での回帰曲線を作成し、結果を図 4.4、図 4.5、図 4.6 に示す。

表 4.6 RuO₄のガス吸収における物質移動係数（吸収液＝水）

温度 (°C)	k_L (含沈着) Water (m/s)	k_L (含沈着) 標準偏差 Water	k_L (吸収液のみ) Water (m/s)	k_L (吸収液のみ) 標準偏差 Water
5	1.29×10^{-3}	1.25×10^{-4}	1.23×10^{-3}	1.31×10^{-4}
10	1.62×10^{-3}	5.21×10^{-5}	1.55×10^{-3}	5.61×10^{-5}
15	1.47×10^{-3}	9.94×10^{-5}	1.45×10^{-3}	1.01×10^{-4}
20	1.44×10^{-3}	4.48×10^{-5}	1.41×10^{-3}	4.60×10^{-5}
25	1.40×10^{-3}	7.37×10^{-5}	1.38×10^{-3}	7.53×10^{-5}
30	1.20×10^{-3}	5.88×10^{-5}	1.17×10^{-3}	6.00×10^{-5}
35	1.13×10^{-3}	1.86×10^{-4}	9.90×10^{-4}	2.80×10^{-4}
40	1.12×10^{-3}	1.65×10^{-4}	1.08×10^{-3}	1.69×10^{-4}
45	8.99×10^{-4}	1.71×10^{-4}	8.65×10^{-4}	1.75×10^{-4}
50	9.44×10^{-4}	2.05×10^{-4}	6.47×10^{-4}	7.55×10^{-5}
55	8.35×10^{-4}	1.67×10^{-4}	6.46×10^{-4}	1.80×10^{-4}
60	1.01×10^{-3}	2.19×10^{-5}	4.17×10^{-4}	3.28×10^{-5}
70	5.57×10^{-4}	1.20×10^{-4}	5.05×10^{-4}	1.18×10^{-4}

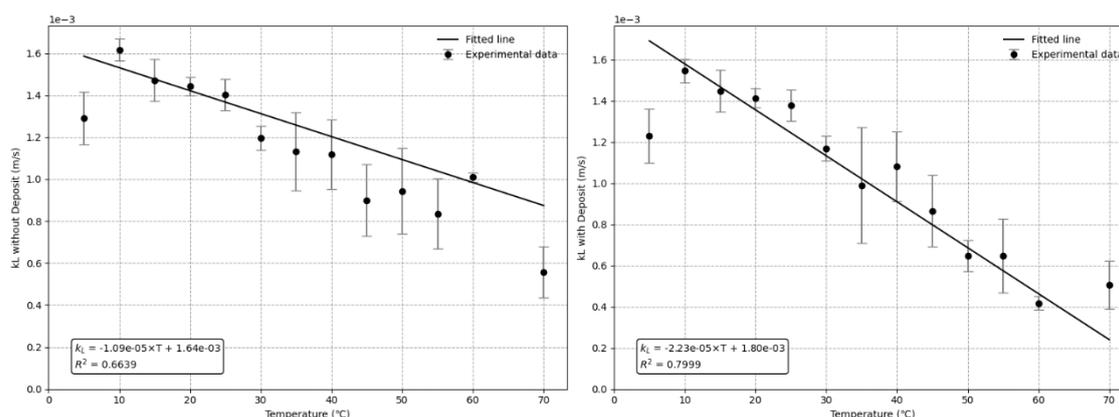


図 4.4 RuO₄の水に対するガス吸収における温度と物質移動係数の関係

(左：含沈着、右：吸収液のみ)

実験操作の制限から、セル沈着を含むデータでは壁面沈着の影響により k_L を過大評価している可能性があるとともに、吸収液のみのデータでは、吸収液の回収が完全ではないため、 k_L の値を過小評価している可能性がある。したがって、実際の RuO_4 の移行挙動は両者の間にあるものと考察される。水と 1 mol/L 硝酸溶液の間で、結果に大きな差は認められなかった。このことから、硝酸が RuO_4 のガス吸収において物質移動係数に与える影響は、化学吸収が支配的となる HNO_2 と比較して小さいと考えられる。

表 4.7 RuO_4 のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=1 mol/L HNO_3)

温度 (°C)	k_L (含沈着) 1 mol/L HNO_3 (m/s)	k_L (含沈着) 標準偏差 1 mol/L HNO_3	k_L (吸収液のみ) 1 mol/L HNO_3 (m/s)	k_L (吸収液のみ) 標準偏差 1 mol/L HNO_3
5	1.55×10^{-3}	7.67×10^{-5}	1.50×10^{-3}	8.02×10^{-5}
10	1.83×10^{-3}	2.93×10^{-5}	1.79×10^{-3}	3.10×10^{-5}
15	1.68×10^{-3}	4.58×10^{-5}	1.66×10^{-3}	4.69×10^{-5}
20	1.56×10^{-3}	3.07×10^{-5}	1.53×10^{-3}	3.15×10^{-5}
25	1.59×10^{-3}	6.06×10^{-5}	1.56×10^{-3}	6.20×10^{-5}
30	1.42×10^{-3}	4.99×10^{-5}	1.40×10^{-3}	5.09×10^{-5}
35	1.42×10^{-3}	6.37×10^{-5}	1.40×10^{-3}	6.48×10^{-5}
40	1.35×10^{-3}	2.22×10^{-4}	1.33×10^{-3}	2.25×10^{-4}
45	1.12×10^{-3}	8.37×10^{-5}	1.11×10^{-3}	8.48×10^{-5}
50	1.03×10^{-3}	4.88×10^{-5}	1.00×10^{-3}	4.95×10^{-5}
55	1.06×10^{-3}	1.21×10^{-4}	1.03×10^{-3}	1.23×10^{-4}

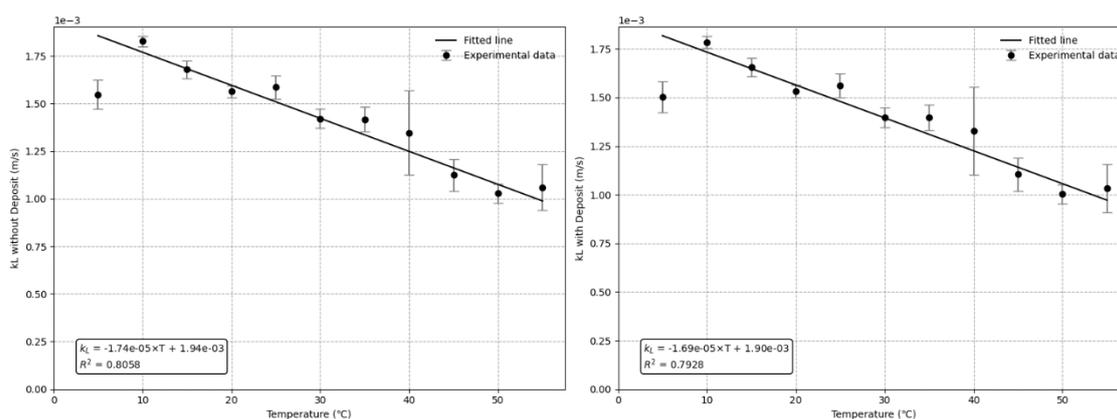


図 4.5 RuO_4 の 1 mol/L HNO_3 に対するガス吸収における温度と物質移動係数の関係 (左: 含沈着、右: 吸収液のみ)

表 4.8 RuO₄ のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=0.1 mol/L HNO₃)

温度 (°C)	k_L (含沈着) 0.1 mol/L HNO ₃ (m/s)	k_L (含沈着) 標準偏差 0.1 mol/L HNO ₃	k_L (吸収液のみ) 0.1 mol/L HNO ₃ (m/s)	k_L (吸収液のみ) 標準偏差 0.1 mol/L HNO ₃
5	1.42×10^{-3}	8.26×10^{-5}	1.37×10^{-3}	8.62×10^{-5}
10	1.51×10^{-3}	6.97×10^{-5}	1.48×10^{-3}	7.20×10^{-5}
15	1.31×10^{-3}	9.81×10^{-5}	1.29×10^{-3}	1.00×10^{-4}
20	1.36×10^{-3}	3.50×10^{-5}	1.33×10^{-3}	3.57×10^{-5}
25	1.39×10^{-3}	4.35×10^{-5}	1.35×10^{-3}	4.49×10^{-5}
30	1.34×10^{-3}	3.30×10^{-5}	1.31×10^{-3}	3.37×10^{-5}
35	9.92×10^{-4}	2.29×10^{-5}	9.62×10^{-4}	2.33×10^{-5}
40	1.03×10^{-3}	1.58×10^{-4}	9.71×10^{-4}	1.64×10^{-4}
45	9.93×10^{-4}	1.53×10^{-4}	9.64×10^{-4}	1.56×10^{-4}
50	9.75×10^{-4}	1.16×10^{-4}	9.28×10^{-4}	1.20×10^{-4}
55	7.38×10^{-4}	2.89×10^{-5}	6.80×10^{-4}	2.98×10^{-5}
60	6.42×10^{-4}	3.51×10^{-5}	5.53×10^{-4}	3.71×10^{-5}
70	4.73×10^{-4}	1.17×10^{-4}	3.91×10^{-4}	8.34×10^{-5}

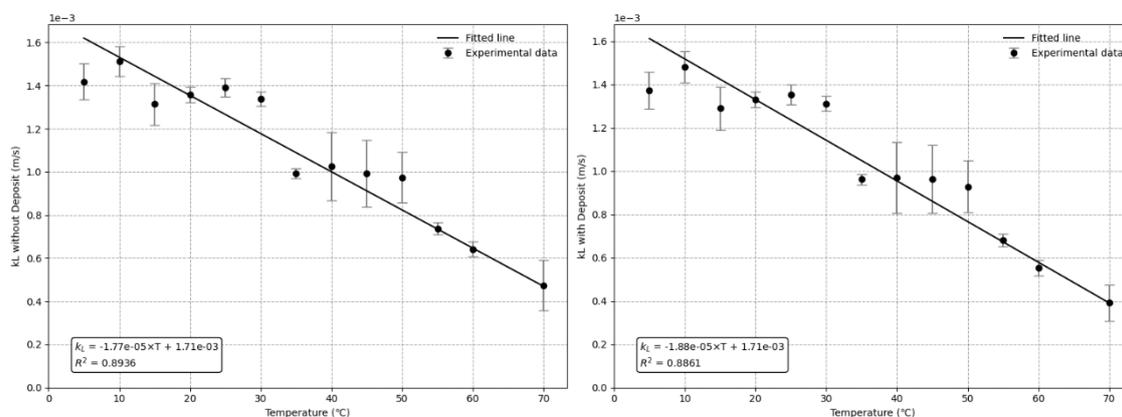


図 4.6 RuO₄ の 0.1 mol/L HNO₃ に対するガス吸収における温度と物質移動係数の関係 (左：含沈着、右：吸収液のみ)

4.4.12.2 物質移動係数の再整理 (化学吸収)

吸収液に HNO₂ が含まれる試験系での物質移動係数 k_L の試験データと、今回の研究で得られた k_L を表 4.9、表 4.10、表 4.11、表 4.12 にまとめた。黄色で示すセルが本研究で取得したデータである。 k_L と温度、液相組成の関係を図 4.7 および図 4.8 に示す。物理吸収の場合と同様に、実験操作の制限から、セル沈着を含むデータでは壁面沈着の影響により k_L を過大評価している可能性があるとともに、吸収液のみのデータでは、吸収液の回収が完全ではないため、 k_L の値を過小評価している可能性がある。したがって、実際の RuO₄の移行挙動は両者の間にあるものと考察される。特に温度が高い場合や HNO₂ 濃度が高い場合には壁面沈着の影響が大きかった。一定以上の濃度の HNO₂ が吸収液に含まれる場合、 k_L の値は 2×10^{-3} (m/s)で飽和する傾向を示した。 k_L は温度や HNO₂ の増加に伴い若干増加するものの、その傾向は緩やかであった。

表 4.9 RuO₄のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=2 mmol/L HNO₂)

温度 (°C)	k_L (含沈着) 2 mmol/L HNO ₂ (m/s)	k_L (含沈着) 標準偏差 2 mmol/L HNO ₂	k_L (吸収液のみ) 2 mmol/L HNO ₂ (m/s)	k_L (吸収液のみ) 標準偏差 2 mmol/L HNO ₂
5	1.68×10^{-3}	6.73×10^{-5}	1.51×10^{-3}	8.08×10^{-5}
10	1.75×10^{-3}	6.21×10^{-5}	1.55×10^{-3}	6.61×10^{-5}
15	1.75×10^{-3}	5.83×10^{-5}	1.57×10^{-3}	7.47×10^{-5}
20	1.83×10^{-3}	8.43×10^{-5}	1.62×10^{-3}	6.80×10^{-5}
25	1.87×10^{-3}	3.96×10^{-5}	1.63×10^{-3}	5.53×10^{-5}
30	1.84×10^{-3}	5.56×10^{-5}	1.63×10^{-3}	5.94×10^{-5}
35	1.79×10^{-3}	4.45×10^{-5}	1.56×10^{-3}	7.80×10^{-5}
40	1.71×10^{-3}	2.14×10^{-4}	1.47×10^{-3}	2.90×10^{-4}
45	1.80×10^{-3}	4.15×10^{-5}	1.64×10^{-3}	6.27×10^{-5}
50	1.89×10^{-3}	7.14×10^{-5}	1.30×10^{-3}	1.11×10^{-4}
55	1.82×10^{-3}	4.88×10^{-5}	1.50×10^{-3}	9.24×10^{-5}
60	1.71×10^{-3}	3.69×10^{-5}	6.60×10^{-4}	1.17×10^{-4}
70	2.23×10^{-3}	9.72×10^{-6}	1.13×10^{-3}	1.78×10^{-4}

表 4.10 RuO₄ のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=5 mmol/L HNO₂)

温度 (°C)	k_L (含沈着) 5 mmol/L HNO ₂ (m/s)	k_L (含沈着) 標準偏差 5 mmol/L HNO ₂	k_L (吸収液のみ) 5 mmol/L HNO ₂ (m/s)	k_L (吸収液のみ) 標準偏差 5 mmol/L HNO ₂
5	1.75×10^{-3}	1.06×10^{-4}	1.61×10^{-3}	9.18×10^{-5}
10	1.91×10^{-3}	4.03×10^{-5}	1.77×10^{-3}	4.94×10^{-5}
15	1.80×10^{-3}	4.48×10^{-5}	1.69×10^{-3}	5.11×10^{-5}
20	1.91×10^{-3}	4.72×10^{-5}	1.77×10^{-3}	6.38×10^{-5}
25	2.01×10^{-3}	2.20×10^{-5}	1.83×10^{-3}	6.99×10^{-5}
30	1.93×10^{-3}	8.89×10^{-5}	1.86×10^{-3}	8.07×10^{-5}
35	1.91×10^{-3}	5.50×10^{-5}	1.84×10^{-3}	5.97×10^{-5}
40	1.94×10^{-3}	4.41×10^{-5}	1.88×10^{-3}	3.41×10^{-5}
45	1.81×10^{-3}	4.12×10^{-5}	1.72×10^{-3}	4.29×10^{-5}
50	1.96×10^{-3}	5.91×10^{-5}	1.84×10^{-3}	4.79×10^{-5}
55	1.81×10^{-3}	3.22×10^{-5}	1.67×10^{-3}	5.17×10^{-5}

表 4.11 RuO₄ のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=10 mmol/L HNO₂)

温度 (°C)	k_L (含沈着) 10 mmol/L HNO ₂ (m/s)	k_L (含沈着) 標準偏差 10 mmol/L HNO ₂	k_L (吸収液のみ) 10 mmol/L HNO ₂ (m/s)	k_L (吸収液のみ) 標準偏差 10 mmol/L HNO ₂
5	1.81×10^{-3}	5.12×10^{-5}	1.69×10^{-3}	4.93×10^{-5}
10	1.95×10^{-3}	9.28×10^{-5}	1.85×10^{-3}	8.22×10^{-5}
15	1.91×10^{-3}	3.74×10^{-5}	1.85×10^{-3}	3.08×10^{-5}
20	1.99×10^{-3}	3.34×10^{-5}	1.92×10^{-3}	4.98×10^{-5}
25	2.10×10^{-3}	2.85×10^{-5}	2.04×10^{-3}	3.27×10^{-5}
30	2.04×10^{-3}	3.21×10^{-5}	2.00×10^{-3}	3.48×10^{-5}
35	1.93×10^{-3}	2.38×10^{-5}	1.87×10^{-3}	3.28×10^{-5}
40	2.03×10^{-3}	7.25×10^{-5}	1.99×10^{-3}	8.14×10^{-5}
45	1.84×10^{-3}	2.98×10^{-5}	1.77×10^{-3}	3.44×10^{-5}
50	2.06×10^{-3}	4.56×10^{-5}	1.98×10^{-3}	6.07×10^{-5}
55	1.89×10^{-3}	6.72×10^{-5}	1.83×10^{-3}	7.68×10^{-5}
60	2.10×10^{-3}	6.69×10^{-6}	1.65×10^{-3}	2.54×10^{-4}
70	2.13×10^{-3}	7.48×10^{-5}	1.59×10^{-3}	1.03×10^{-4}

表 4.12 RuO₄ のガス吸収における物質移動係数 (吸収液=100 mmol/L HNO₂)

温度 (°C)	k_L (含沈着) 100 mmol/L HNO ₂ (m/s)	k_L (含沈着) 標準偏差 100 mmol/L HNO ₂	k_L (吸収液のみ) 100 mmol/L HNO ₂ (m/s)	k_L (吸収液のみ) 標準偏差 100 mmol/L HNO ₂
55	2.19×10^{-3}	7.19×10^{-5}	2.03×10^{-3}	8.75×10^{-5}

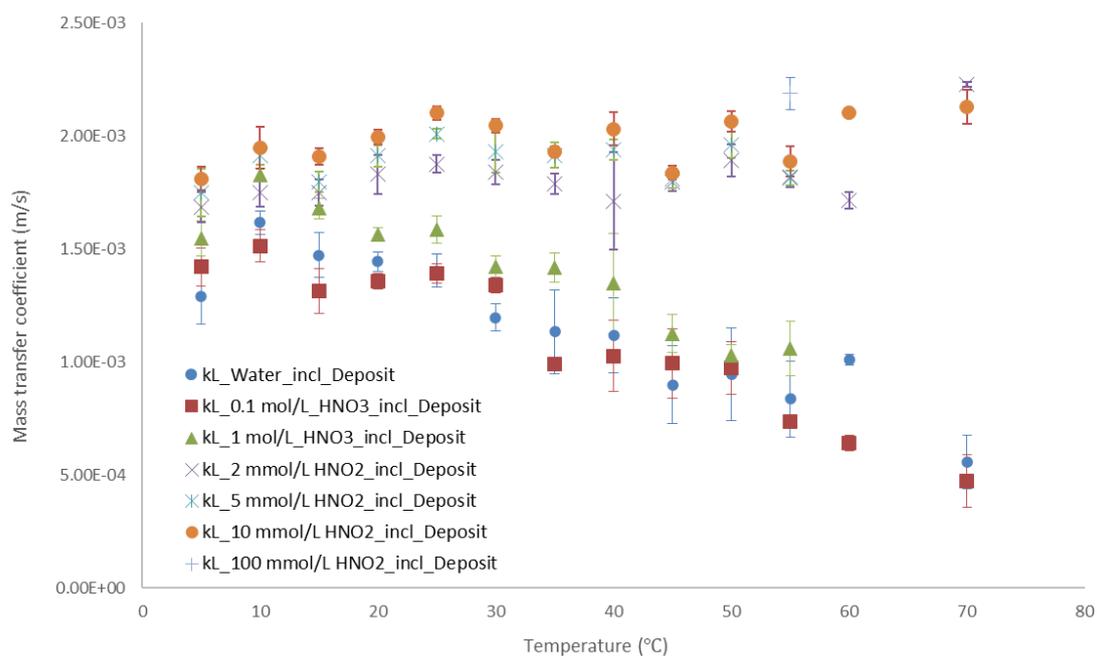


図 4.7 物質移動係数と温度の関係 (含沈着)

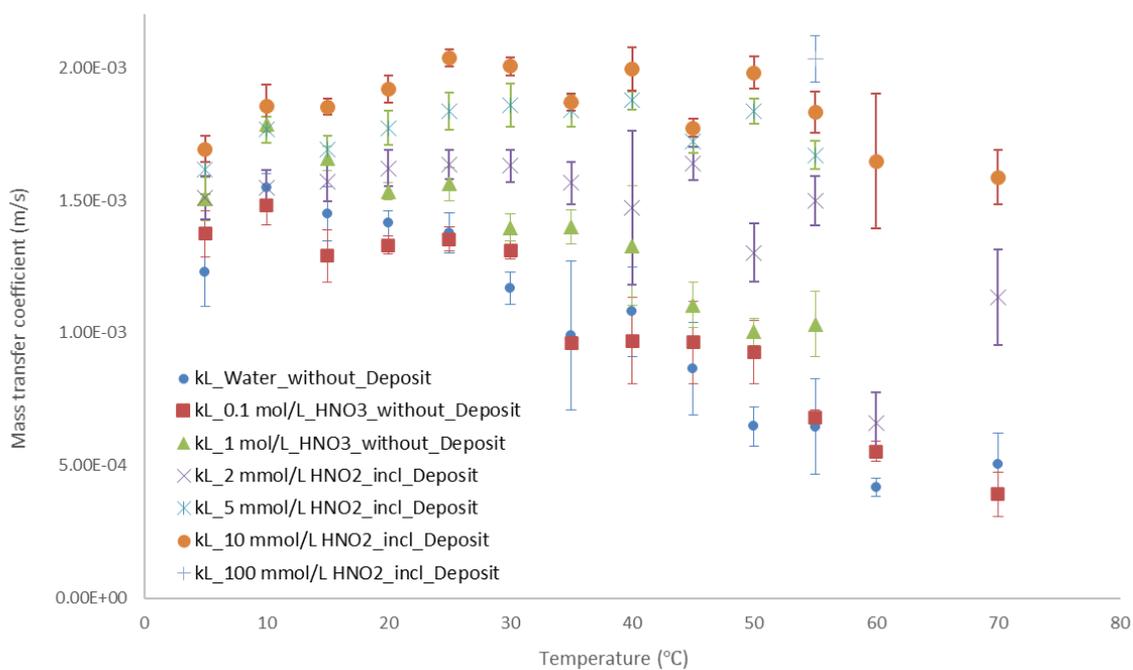


図 4.8 物質移動係数と温度の関係 (吸収液のみ)

4.4.12.3 反応係数の検証

表 4.13、表 4.14 および図 4.9、図 4.10 に、4.4.12.1~2 で整理した物質移動係数から計算した反応係数 β の値を示す。概ね 60 °C を超える温度で $\beta > 3$ となり、迅速擬一次反応として扱うことが可能であることが分かる。反応係数 β の定義式 ($\beta = \gamma / \tanh(\gamma)$) から、ある程度の誤差を許容するのであれば、 $\beta > 2$ でも迅速擬一次反応のモデルを適用可能であると考察される。

表 4.13 反応係数 β (含沈着)

Temperature (°C)	2 mmol/L HNO ₂	5 mmol/L HNO ₂	10 mmol/L HNO ₂	100 mmol/L HNO ₂
5	1.19	1.23	1.28	
10	1.16	1.26	1.29	
15	1.33	1.37	1.45	
20	1.35	1.41	1.47	
25	1.35	1.44	1.51	
30	1.37	1.44	1.53	
35	1.80	1.93	1.95	
40	1.67	1.89	1.98	
45	1.81	1.82	1.85	
50	1.94	2.01	2.12	
55	2.47	2.46	2.56	2.96
60	2.67		3.28	
70	4.71		4.49	

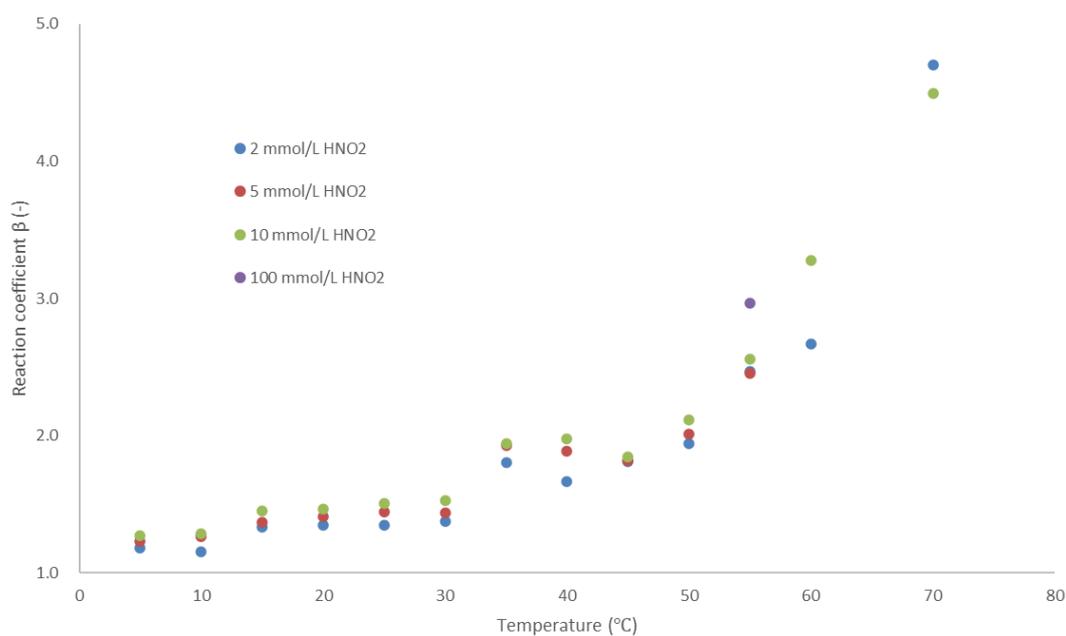


図 4.9 反応係数 β と温度の関係 (含沈着)

表 4.14 反応係数 β (吸収液のみ)

Temperature (°C)	2 mmol/L HNO ₂	5 mmol/L HNO ₂	10 mmol/L HNO ₂	100 mmol/L HNO ₂
5	1.10	1.18	1.23	
10	1.05	1.19	1.25	
15	1.22	1.31	1.44	
20	1.22	1.33	1.44	
25	1.21	1.36	1.50	
30	1.24	1.42	1.53	
35	1.63	1.91	1.94	
40	1.52	1.93	2.05	
45	1.70	1.79	1.84	
50	1.40	1.98	2.14	
55	2.20	2.46	2.69	1.48
60	1.19		2.98	
70	2.90		4.05	

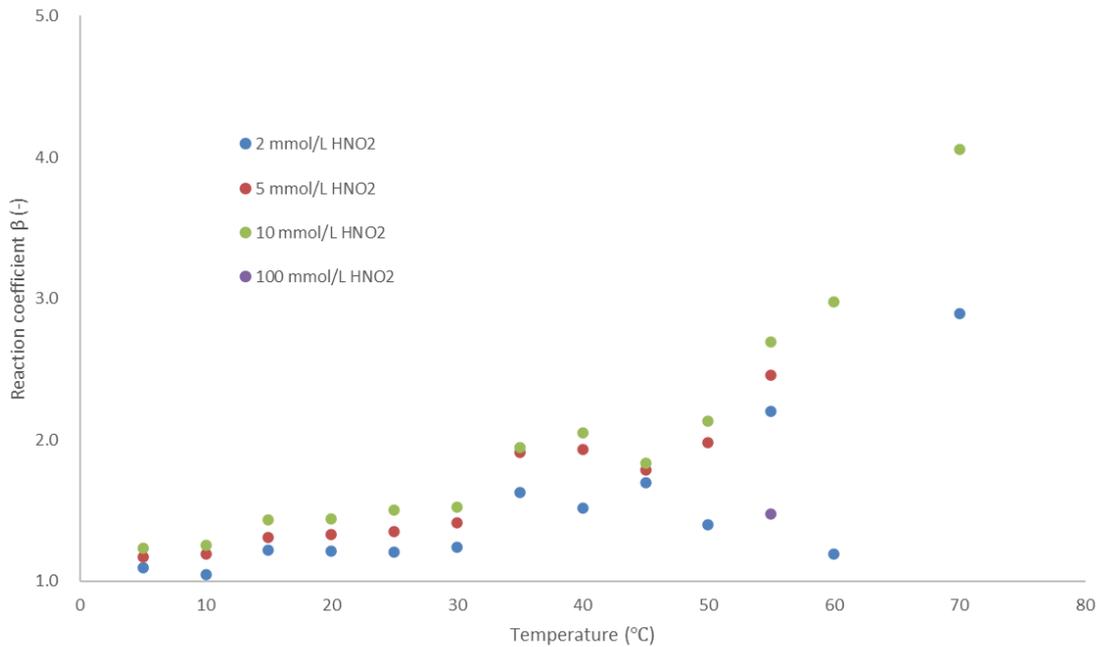


図 4.10 反応係数 β と温度の関係 (吸収液のみ)

4.5 本章の総括

本研究では、 RuO_4 の液相移行モデルについて、その適応範囲をより高い温度まで拡大するとともに、過去のデータと併せた整理を行うことで、妥当性を検証した。60-70°Cでの試験を実施し、結果として物理吸収の場合には既往のデータに外挿可能な試験データが得られ、 RuO_4 の物質移動流束を予測するための回帰式の適応範囲が拡大された。化学吸収の場合には、物理吸収と化学吸収の差（八田数）がより大きくなることが試験データから見出され、迅速擬一次反応で取り扱うことが可能であることを確認した。

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. 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. Report No.: 271401.
- 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 . 2017. Report No.: 281401.
- 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 . 2018
- 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 . 2019
- 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 . 2020. Report No.: 20191407.
- 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 . 2022. Report No.: 20191407.
- 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) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 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 事業報告書. 2024.
- 4-9) Cains PW, Barnes SJ, Frankish P, et al. Absorption of volatile ruthenium . 1988. Report No.: AERE-R-13197.
- 4-10) Igarashi H, Kato K, Takahashi T. Absorption Behaviour of Gaseous Ruthenium into Water. *Radiochimica Acta*. 1992;57:51–55.
- 4-11) Yoshida N, Ono T, Yoshida R, et al. Effect of nitrous acid on migration behavior of gaseous ruthenium tetroxide into liquid phase. *JAEA-Research* . 2022;2021–011.
- 4-12) 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 . 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. Report No.: 271401.
- 4-13) 衣旗広志, 小玉貴司, 鈴木泰博, et al. 高レベル濃縮廃液の沸騰乾固事故の研究(6) 凝縮液への揮発性 Ru 吸収速度係数の測定実験. 日本原子力学会 年会・大会予稿集 . 福島: 一般社団法人 日本原子力学会; 2020. p. 2E09.
- 4-14) 柴田勇木, 小玉貴司, 大柿一史, et al. 純水中への四酸化ルテニウムの吸収評価. 日本原子力学会 年会・大会予稿集 . 仙台: 一般社団法人 日本原子力学会; 2016. p. 3P11.
- 4-15) 寧堂野前, 敏克菅谷, 豊菊地, et al. 洗浄塔によるルテニウム除去特性試験 . 2002. p. 1–120. Report No.: JNC TN9410 2002-014.
- 4-16) 小玉貴司, 衣旗広志, 鈴木泰博, et al. 高レベル濃縮廃液の沸騰乾固事故の研究(5) 凝縮液への NO₂ 吸収速度係数の測定実験. 日本原子力学会 年会・大会予稿集 . 福島: 一般社団法人 日本原子力学会; 2020. p. 2E08.
- 4-17) 衣旗広志, 小玉貴司, 鈴木泰博, et al. 高レベル濃縮廃液の沸騰乾固事故の研究(7) 凝縮液への NO₂ および揮発 Ru 吸収速度係数の測定実験. 日本原子力学会 年会・大会予稿集. オンライン: 一般社団法人 日本原子力学会; 2020. p. 1F07.
- 4-18) 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_x の化学的挙動解析プログラム. *JAEA-Data/Code* . 2019;2019–006.
- 4-19) 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;2021–008.

- 4-20) 化学工学便覧. 改訂 7 版. 東京: 丸善出版; 2011.
- 4-21) Kodama T, Kinuhata H, Shibata Y, et al. Boiling and drying accident of high-level liquid waste in a reprocessing plant: Examination of the NO₂ and NO generation using the simulated waste. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2020;57:1101–1110.
- 4-22) Sasahira A, Kawamura F. Formation rate and gas-liquid equilibrium of RuO₄. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 1988;25:472–478.

4.7 付録

表 S4 - 1 試験条件詳細 (60 °C)

試験パラメータ		単位	備考	60-W	60-0	60-2	60-10-1	60-10-2
温度制御	恒温槽温度	°C		60	60	60	60	60
	吸収液温度	°C		60	60	60	60	60
	RuO ₄ 冷却液温度	°C		-15	-15	-15	-15	-15
ガス制御	検体ガス吸引速度	NL/s	MFC 値	3.33×10 ⁻³				
	RuO ₄ キャリアガス流速	NL/s	MFC 値	1.67×10 ⁻⁴				
	RuO ₄ 吸光度目標値 (306nm)	-	目標値	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
RuO ₄ 供給パラメータ	Ru 供給速度 (予想値)	mol/s		8.33×10 ⁻¹⁰				
	Ru ガス体積流量(温度考慮, 理想気体)	L/s		2.28×10 ⁻⁸				
	キャリアガス(Air)体積流量	NL/s		3.33×10 ⁻³				
	キャリアガス(Air)体積流量	Nm ³ /s		3.33×10 ⁻⁶				
	キャリアガス(Air)体積流量	L/s		4.07×10 ⁻³				
	キャリアガス(Air)体積流量	m ³ /s		4.07×10 ⁻⁶				
	検体ガス合計体積流量	L/s		4.07×10 ⁻³				
検体ガス供給パラメータ	検体ガス合計体積流量 (V, Re 数計算用)	m ³ /s		4.07×10 ⁻⁶				
	Ru 検体ガス中濃度(温度考慮)	mol/L		2.05×10 ⁻⁷				
	Ru 検体ガス中濃度(温度考慮)	mol/m ³		2.05×10 ⁻⁴				
	Ru 検体ガス中濃度(温度考慮, 理想気体)	ppm, ml/m ³		5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
	合計 Ru 供給量見込値	mol		5.00×10 ⁻⁷				
	合計 Ru 供給量見込値	µg		83	83	83	83	83
	供給 HNO ₃ 濃度	mmol/L		0	100	100	100	100
吸収液条件	供給 NaNO ₂ 濃度	mmol/L		0	0	2	10	10
	時間	吸収液供給時間(試験時間)	min	600	600	600	600	600

表 S4 - 2 試験条件詳細 (70 °C)

試験パラメータ		単位	備考	70-W	70-0	70-2	70-10-1	70-10-2
温度制御	恒温槽温度	°C		70	70	70	70	70
	吸収液温度	°C		70	70	70	70	70
	RuO ₄ 冷却液温度	°C		-15	-15	-15	-15	-15
ガス制御	検体ガス吸引速度	NL/s	MFC 値	3.33×10 ⁻³				
	RuO ₄ キャリアガス流速	NL/s	MFC 値	1.67×10 ⁻⁴				
	RuO ₄ 吸光度目標値 (306nm)	-	目標値	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
RuO ₄ 供給パラメータ	Ru 供給速度 (予想値)	mol/s		8.33×10 ⁻¹⁰				
	Ru ガス体積流量(温度考慮, 理想気体)	L/s		2.35×10 ⁻⁸				
	キャリアガス(Air)体積流量	NL/s		3.33×10 ⁻³				
	キャリアガス(Air)体積流量	Nm ³ /s		3.33×10 ⁻⁶				
	キャリアガス(Air)体積流量	L/s		4.19×10 ⁻³				
	キャリアガス(Air)体積流量	m ³ /s		4.19×10 ⁻⁶				
	検体ガス合計体積流量	L/s		4.19×10 ⁻³				
検体ガス供給パラメータ	検体ガス合計体積流量 (V, Re 数計算用)	m ³ /s		4.19×10 ⁻⁶				
	Ru 検体ガス中濃度(温度考慮)	mol/L		1.99×10 ⁻⁷				
	Ru 検体ガス中濃度(温度考慮)	mol/m ³		1.99×10 ⁻⁴				
	Ru 検体ガス中濃度(温度考慮, 理想気体)	ppm, ml/m ³		5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
	合計 Ru 供給量見込値	mol		5.00×10 ⁻⁷				
	合計 Ru 供給量見込値	µg		83	83	83	83	83
	供給 HNO ₃ 濃度	mmol/L		0	100	100	100	100
吸収液条件	供給 NaNO ₂ 濃度	mmol/L		0	0	2	10	10
	時間	min		600	600	600	600	600

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⁵⁻¹⁾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⁵⁻²⁻¹⁰⁾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⁵⁻¹⁾。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。

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Tcと複酸化物(CsTcO₄、RbTcO₄)を形成する可能性がある。^{5-11,12)}そこで、令和3年度にTcの代替物質としてReを使用してRe添加模擬乾固物の加熱試験を行ったところ、Reの添加によって模擬乾固物中CsReO₄およびRbReO₄が生成し、600℃～800℃で揮発する結果が示された。また、CsReO₄およびRbReO₄以外のCsおよびRbはCs₂MoO₄およびRb₂MoO₄を生成することも示された。次に、Re添加模擬乾固物を加熱してガス状のCsReO₄およびRbReO₄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令和5年度まで行ってきた。⁵⁻⁸⁻¹⁰⁾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。^{5-9,5-10)}ただ、低温ほどエアロゾル化が進むと考えられるものの、ガスの残存する割合が大きい値であることから、フィルタ側面を通り抜けたエアロゾルが存在するためにガスの残存する割合を過大評価した可能性がある。⁵⁻¹⁰⁾今年度は、低温でのエアロゾル化はより多く進むものと考え、既往の年度の試験でCsReO₄およびRbReO₄のガスが残っていると評価した原因はエアロゾル捕集時の漏れいであると推定し、エアロゾルの漏れいが起こりにくい試験装置で試験を実施した（以下、「Cs化合物等の移行挙動の把握」という。）(5.2)。

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。⁵⁻⁴⁾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。令和5年度にはNO₂発生モデルおよびCs等発生速度モデルを導入した。620℃以上でCsReO₄の放出が開始することを確認したが、620℃以上における乾固物の物性値は測定されていない。今年度は模擬乾固物の物性値を620℃以上に更新することで解析モデルの適用温度範囲を拡張すること

にした。また、乾固物温度解析モデルの有効性評価を行うため、模擬乾固物を加熱しその温度履歴を得て、解析モデルとの比較を行った。(以下、「乾固物温度解析モデルの整備」という。)(5.3)。

なお、実廃液乾固物中には CsTcO_4 が存在すると考えられるため、乾固後の温度上昇段階における CsTcO_4 の挙動について文献調査を行った (5.4)。

5.2. Cs 化合物等の移行挙動の把握

5.2.1 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⁵⁻⁴⁻⁷⁾に Re を添加することで Re の濃度を $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ とし、Re 添加模擬廃液を調製した。この Re 濃度は文献⁵⁻¹¹⁾での Cs と Tc のモル比約 2.3 : 1 を参考に設定した。

各廃液は電気炉で加熱して Re 添加乾固物試料とした。このとき、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 550°C まで加熱し、 550°C を 1 h 保持することで Re 添加乾固物試料を作製した。作製した Re 添加乾固物試料を 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

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

5.2.2 試験装置

試験に使用した Cs 化合物等移行挙動試験装置について述べる。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て放出されたガス状 Cs 化合物等の移行挙動を観察する装置である。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、石英フランジ（長さ 400 mm、内径 20 mm、外径 25 mm、フランジ箇所外径 40 mm）、ホウケイ酸ガラスフランジ（長さ 200 mm、内径 20 mm、外径 25 mm、フランジ箇所外径 40 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。

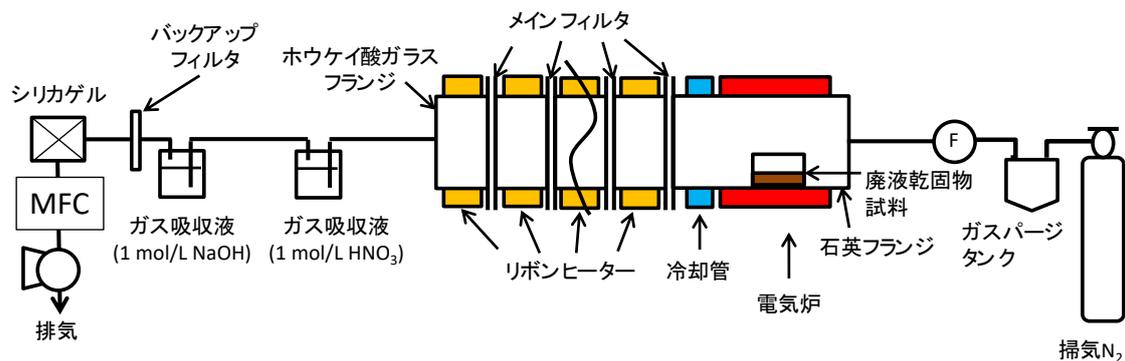


図 5.1 Cs 化合物等移行挙動試験装置の概要図



図 5.2 Cs 化合物等移行挙動試験装置の写真

廃液乾固物試料は石英ボートに入れ、電気炉で加熱される石英管部分に石英ボートを設置した。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 Cs 化合物等は掃気 N_2 により下流へ運ばれる。Re 添加乾固物試料の下流を Re 添加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。温度一定区間入口から温度一定区間終点まで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した。最も下流側の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た。掃気 N_2 ガス流量は下流側のマスフローコントローラ（MFC）で制御した。

石英フランジ-ホウケイ酸ガラスフランジ間およびホウケイ酸ガラスフランジ-ホウケイ酸ガラスフランジ間にメインフィルタを設置できるようにした。これは、フィルタの設置方法をフランジの箇所を挟み固定する方式に変更することで、フィルタを通過せずに下流側へ漏れる可能性を低減するためである。メインフィルタは複数枚設置可能にしたため、上流側から順に番号を付けた。

図 5.3 に石英フランジおよびホウケイ酸ガラスフランジ管内の配置図を示す。Cs 化合物等は石英フランジおよびホウケイ酸ガラスフランジ内壁に付着するため、フランジ内壁の洗浄の際には、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。なお、温度一定区間はメインフィルタを増やすごとに増えるため、上流側から順に番号

を付けた。

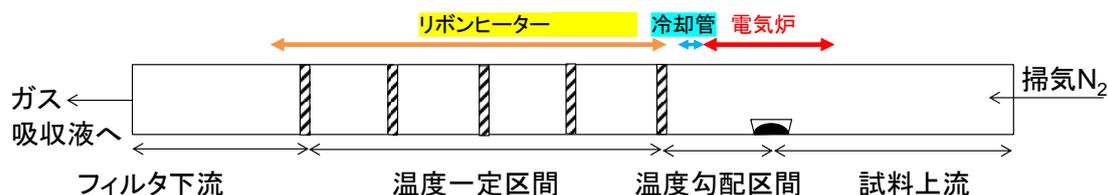


図 5.3 石英フランジおよびホウケイ酸ガラスフランジ内の配置図

5.2.3 試験方法

Re 添加模擬乾固物約 0.15 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 N₂ 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。掃気流量は、長い滞留時間での試験を行えるようにするため、温度一定区間を最も長くした場合の装置の全長を考慮して設定した。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。5.2.2 に述べたように、フランジ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。

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

5.2.4 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、800°C に設定した。試験のパラメータは温度一定区間の壁面温度および温度一定区間長さである。温度一定区間の壁面温度 500°C の試験では、温度一定区間入口でエアロゾル化が完了していることを確認することにした。次に、温度一定区間の壁面温度 600°C の試験で Cs 化合物等の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。この際、メインフィルタ枚数を増やすことによって圧損が大きくなり

結果として移行挙動に影響を与える可能性を考え、メインフィルタを1枚ずつ増やした試験を行いメインフィルタ枚数の影響を確認することにした。温度一定区間のガス流速は1 cm/sとし、滞留時間を0~80 sまで延長して試験を行った。

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			500	0		0	
Cs-2				0		0	
Cs-3	Re 添加	800		20	1	20	1
Cs-4	模擬乾固物		600	40		40	
Cs-5				60		60	
Cs-6				80		80	

5.2.5 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 5.8 に示す。各試験の Cs 等元素の内訳については図 5.4~図 5.9 にも示す。なお、ARF は式(5-2)で算出した。

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

表 5.3 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-1、温度一定区間 500°C、滞留時間 0 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	6.4×10^{-5}	1.4×10^{-5}	2.9×10^{-5}
試料上流 [mol]	4.3×10^{-8}	4.3×10^{-9}	2.3×10^{-8}
温度勾配区間 [mol]	2.2×10^{-5}	2.3×10^{-6}	1.8×10^{-5}
メインフィルタ [mol]	9.1×10^{-6}	8.8×10^{-7}	7.5×10^{-6}
フィルタ下流 [mol]	1.1×10^{-9}	1.3×10^{-10}	2.9×10^{-10}
ガス吸収液 [mol]	1.7×10^{-11}	6.7×10^{-11}	0
BU フィルタ [mol]	1.3×10^{-12}	7.8×10^{-13}	1.3×10^{-12}
全放出量 [mol]	3.1×10^{-5}	3.1×10^{-6}	2.5×10^{-5}
ARF [-]	0.49	0.22	0.87
LPF (0 s) [-]	3.5×10^{-5}	6.2×10^{-5}	1.2×10^{-5}

表 5.4 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-2、温度一定区間 600℃、滞留時間 0 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	6.3×10^{-5}	1.4×10^{-5}	2.8×10^{-5}
試料上流 [mol]	2.4×10^{-7}	2.4×10^{-8}	1.5×10^{-7}
温度勾配区間 [mol]	2.9×10^{-5}	2.9×10^{-6}	2.3×10^{-5}
メインフィルタ [mol]	1.4×10^{-6}	4.1×10^{-8}	1.3×10^{-6}
フィルタ下流 [mol]	5.4×10^{-7}	4.2×10^{-9}	5.0×10^{-7}
ガス吸収液 [mol]	2.9×10^{-9}	7.0×10^{-11}	2.7×10^{-9}
BU フィルタ [mol]	1.4×10^{-9}	4.8×10^{-12}	1.4×10^{-9}
全放出量 [mol]	3.1×10^{-5}	3.0×10^{-6}	2.5×10^{-5}
ARF [-]	0.49	0.22	0.87
LPF (0 s) [-]	1.8×10^{-2}	1.5×10^{-3}	2.1×10^{-2}

表 5.5 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-3、温度一定区間 600℃、最長滞留時間 20 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	6.3×10^{-5}	1.4×10^{-5}	2.9×10^{-5}
試料上流 [mol]	1.5×10^{-7}	1.9×10^{-8}	8.1×10^{-8}
温度勾配区間 [mol]	2.4×10^{-5}	2.7×10^{-6}	2.0×10^{-5}
メインフィルタ 1 [mol]	8.5×10^{-7}	3.3×10^{-8}	5.5×10^{-7}
温度一定区間 [mol]	2.3×10^{-6}	2.6×10^{-8}	3.1×10^{-6}
メインフィルタ 2 [mol]	5.0×10^{-8}	0	6.2×10^{-8}
フィルタ下流 [mol]	1.5×10^{-6}	2.1×10^{-9}	1.8×10^{-6}
ガス吸収液 [mol]	7.9×10^{-9}	0	1.2×10^{-8}
BU フィルタ [mol]	1.3×10^{-9}	1.1×10^{-11}	5.4×10^{-9}
全放出量 [mol]	2.9×10^{-5}	2.8×10^{-6}	2.6×10^{-5}
ARF [-]	0.46	0.20	0.90
LPF (0 s) [-]	0.13	1.0×10^{-2}	0.20
LPF (20 s) [-]	5.2×10^{-2}	7.5×10^{-4}	7.2×10^{-2}

表 5.6 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-4、温度一定区間 600℃、最長滞留時間 40 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	6.3×10^{-5}	1.4×10^{-5}	2.9×10^{-5}
試料上流 [mol]	2.6×10^{-7}	3.1×10^{-8}	1.5×10^{-7}
温度勾配区間 [mol]	3.1×10^{-5}	3.5×10^{-6}	2.6×10^{-5}
メインフィルタ 1 [mol]	2.7×10^{-7}	7.4×10^{-9}	2.4×10^{-7}
温度一定区間 1 [mol]	1.3×10^{-7}	0	1.1×10^{-7}
メインフィルタ 2 [mol]	2.9×10^{-9}	1.4×10^{-11}	2.1×10^{-9}
温度一定区間 2 [mol]	1.0×10^{-8}	1.7×10^{-10}	1.2×10^{-8}
メインフィルタ 3 [mol]	1.5×10^{-9}	0	1.3×10^{-9}
フィルタ下流 [mol]	7.6×10^{-8}	0	1.9×10^{-7}
ガス吸収液 [mol]	9.9×10^{-10}	0	1.8×10^{-9}
BU フィルタ [mol]	9.2×10^{-10}	0	1.4×10^{-9}
全放出量 [mol]	3.2×10^{-5}	3.5×10^{-6}	2.7×10^{-5}
ARF [-]	0.51	0.25	0.94
LPF (0 s) [-]	6.9×10^{-3}	5.4×10^{-5}	1.2×10^{-2}
LPF (20 s) [-]	2.8×10^{-3}	5.0×10^{-5}	7.7×10^{-3}
LPF (40 s) [-]	2.4×10^{-3}	0	7.2×10^{-3}

表 5.7 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-5、温度一定区間 600℃、最長滞留時間 60 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	6.3×10^{-5}	1.4×10^{-5}	2.9×10^{-5}
試料上流 [mol]	2.2×10^{-7}	2.5×10^{-8}	1.3×10^{-7}
温度勾配区間 [mol]	2.6×10^{-5}	2.8×10^{-6}	2.1×10^{-5}
メインフィルタ 1 [mol]	5.3×10^{-6}	3.1×10^{-7}	5.0×10^{-6}
温度一定区間 1 [mol]	5.4×10^{-7}	6.4×10^{-9}	5.4×10^{-7}
メインフィルタ 2 [mol]	1.4×10^{-9}	0	1.5×10^{-9}
温度一定区間 2 [mol]	2.9×10^{-8}	0	2.3×10^{-7}
メインフィルタ 3 [mol]	7.2×10^{-10}	0	2.8×10^{-10}
温度一定区間 3 [mol]	1.2×10^{-8}	0	8.3×10^{-8}
メインフィルタ 4 [mol]	1.1×10^{-11}	0	1.3×10^{-10}
フィルタ下流 [mol]	1.1×10^{-9}	1.3×10^{-10}	2.5×10^{-8}
ガス吸収液 [mol]	3.2×10^{-10}	0	8.8×10^{-10}
BU フィルタ [mol]	2.0×10^{-11}	0	2.9×10^{-10}
全放出量 [mol]	3.2×10^{-5}	3.1×10^{-6}	2.7×10^{-5}
ARF [-]	0.50	0.23	0.94
LPF (0 s) [-]	1.8×10^{-2}	2.0×10^{-3}	3.3×10^{-2}
LPF (20 s) [-]	1.4×10^{-3}	4.3×10^{-5}	1.3×10^{-2}
LPF (40 s) [-]	4.1×10^{-4}	4.3×10^{-5}	4.1×10^{-3}
LPF (60 s) [-]	4.6×10^{-5}	4.3×10^{-5}	9.7×10^{-4}

表 5.8 Cs 等元素の内訳、LPF および ARF (Cs-6、温度一定区間 600℃、最長滞留時間 80 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	6.3×10^{-5}	1.4×10^{-5}	2.9×10^{-5}
試料上流 [mol]	3.3×10^{-5}	3.9×10^{-8}	2.1×10^{-7}
温度勾配区間 [mol]	1.5×10^{-5}	1.7×10^{-6}	1.2×10^{-5}
メインフィルタ 1 [mol]	5.9×10^{-6}	3.8×10^{-7}	5.0×10^{-6}
温度一定区間 1 [mol]	8.3×10^{-6}	2.5×10^{-7}	7.6×10^{-6}
メインフィルタ 2 [mol]	2.9×10^{-8}	0	3.5×10^{-8}
温度一定区間 2 [mol]	3.4×10^{-7}	0	7.7×10^{-7}
メインフィルタ 3 [mol]	2.7×10^{-9}	0	2.1×10^{-9}
温度一定区間 3 [mol]	1.5×10^{-7}	0	3.1×10^{-7}
メインフィルタ 4 [mol]	1.4×10^{-9}	0	1.5×10^{-8}
温度一定区間 4 [mol]	3.1×10^{-9}	0	1.4×10^{-8}
メインフィルタ 5 [mol]	5.6×10^{-10}	0	5.3×10^{-9}
フィルタ下流 [mol]	1.0×10^{-8}	1.1×10^{-10}	1.1×10^{-7}
ガス吸収液 [mol]	0	0	1.3×10^{-9}
BU フィルタ [mol]	3.7×10^{-10}	0	2.3×10^{-9}
全放出量 [mol]	3.0×10^{-5}	2.4×10^{-6}	2.6×10^{-5}
ARF [-]	0.47	0.17	0.91
LPF (0 s) [-]	0.30	0.11	0.34
LPF (20 s) [-]	1.7×10^{-2}	4.6×10^{-5}	4.8×10^{-2}
LPF (40 s) [-]	5.6×10^{-3}	4.6×10^{-5}	1.8×10^{-2}
LPF (60 s) [-]	4.9×10^{-4}	4.6×10^{-5}	5.3×10^{-3}
LPF (80 s) [-]	3.7×10^{-4}	4.6×10^{-3}	4.6×10^{-3}

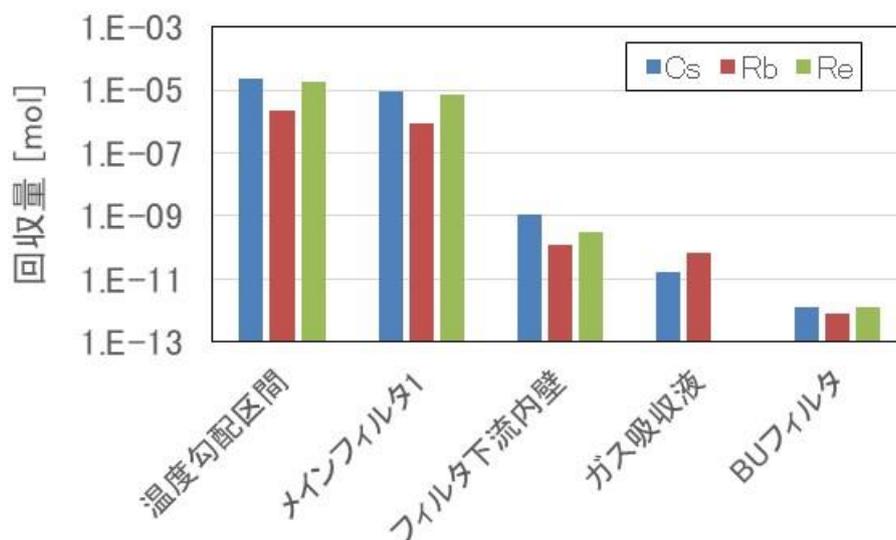


図 5.4 各元素の分布 (Cs-1、温度一定区間 500℃、滞留時間 0 s)

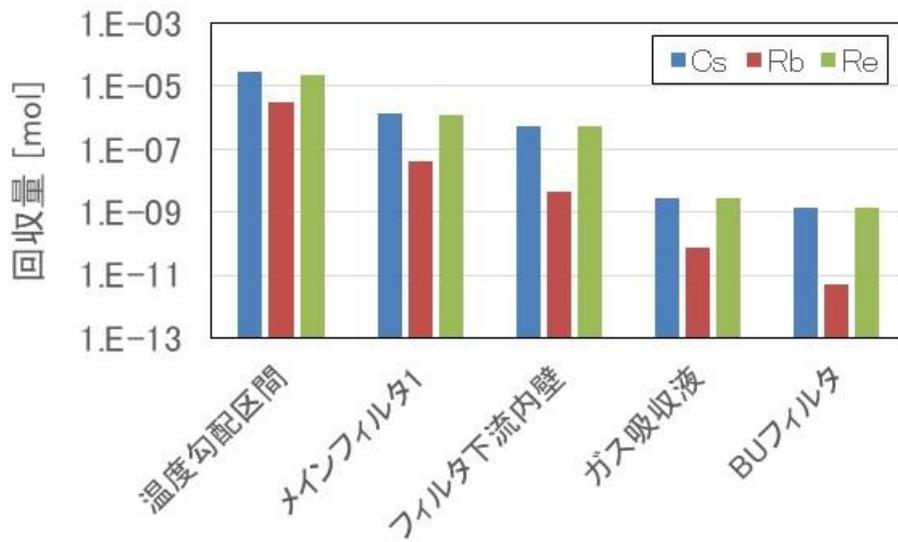


図 5.5 各元素の分布 (Cs-2、温度一定区間 600°C、滞留時間 0 s)

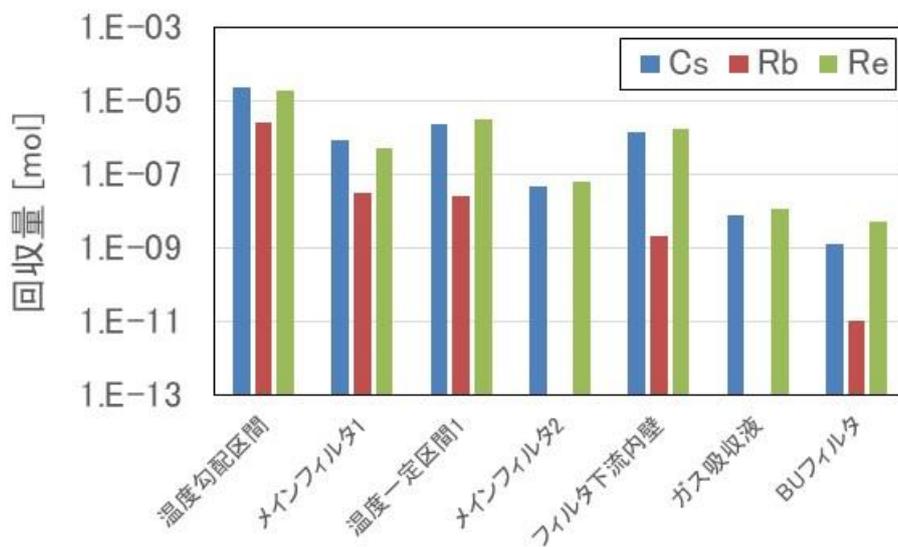


図 5.6 各元素の分布 (Cs-3、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 20 s)

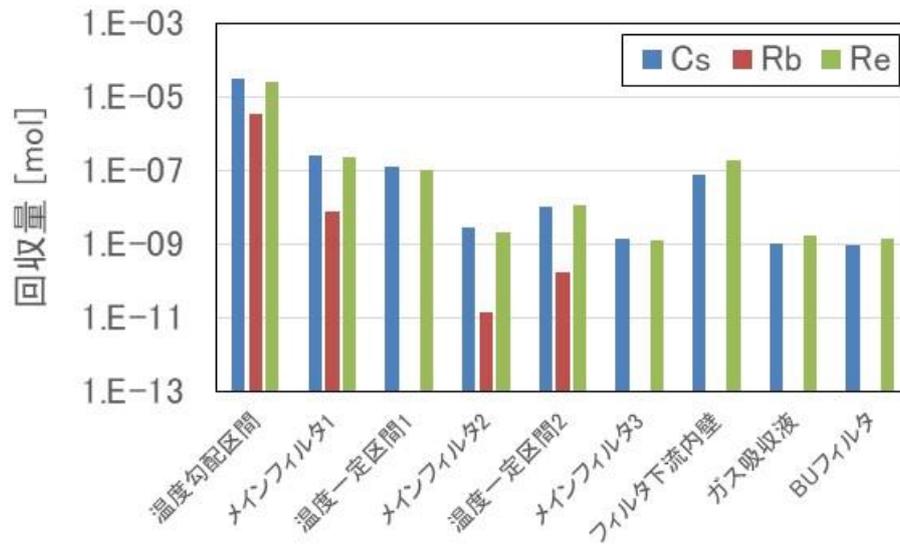


図 5.7 各元素の分布 (Cs-4、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 40 s)

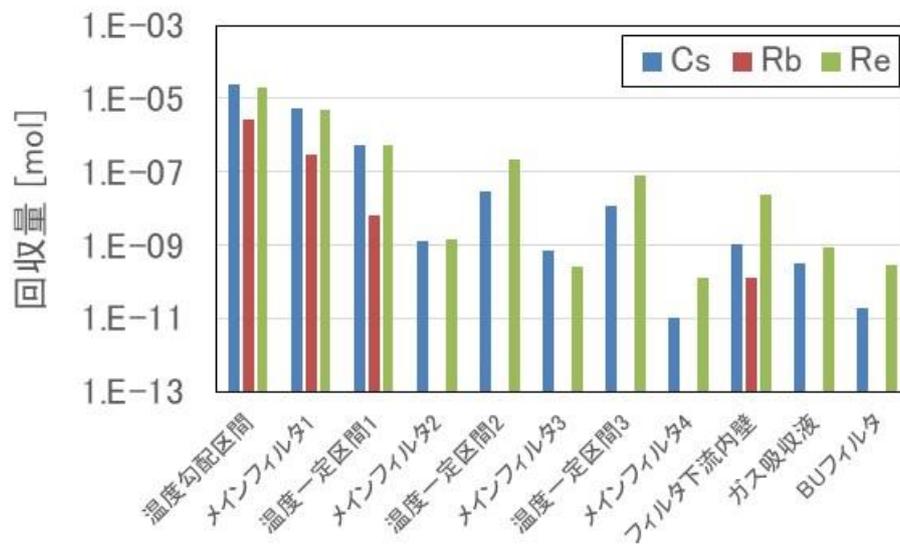


図 5.8 各元素の分布 (Cs-5、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 60 s)

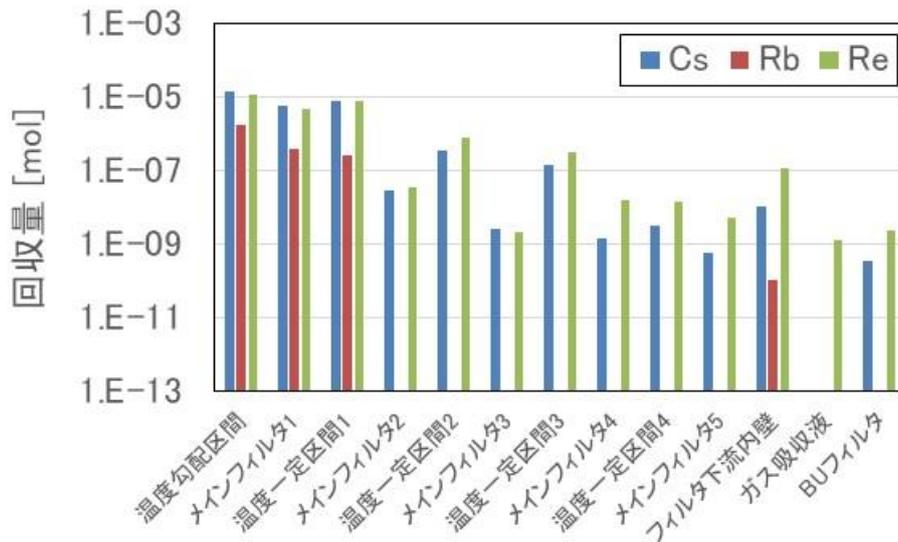


図 5.9 各元素の分布 (Cs-6、温度一定区間 600℃、最長滞留時間 80 s)

放出された Cs 化合物等について検討した。Cs、Rb、Re の ARF を 6 試験の平均値として算出すると、それぞれ 0.49、0.21、0.91 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⁵⁻⁹⁾および令和 5 年度⁵⁻¹⁰⁾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 CsReO₄、放出物の一部が RbReO₄ 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。

温度一定区間 500℃、滞留時間 0 s の LPF はどの元素も 10⁻⁵ オーダーとなった。この試験で放出された物質の大半は温度勾配区間の内壁およびメインフィルタで回収されたことから、温度一定区間入口の時点で気体の Cs 化合物等はほぼ全量が凝縮したかエアロゾルになったと考えられる。

次に温度一定区間 600℃の試験結果を検討した。Cs、Re および Rb の LPF に対する滞留時間の影響を図 5.10～図 5.12 に示す。どの元素においても滞留時間が長くなるほど LPF が低下する様子が見られた。ただし、Rb については分析時に定量下限を下回る箇所が多いため、滞留時間が延びても見かけ上 LPF が変化しない箇所が見られた。メインフィルタ枚数による影響については、枚数が増えるほど内部での圧損が大きくなることで内部でのガス流速が低下し LPF に影響を与える可能性が考えられたが、滞留時間 0 s での LPF で比較すると LPF のばらつきはメインフィルタ枚数とは関係がない結果となった。よって、メインフィルタ 1 枚～5 枚の場合においてメインフィルタが LPF に影響を与えたとは考えにくい。ただし、滞留時間 0 s での LPF が試験ごとに 10⁻⁵～10⁻¹ とばらついた結果となったので、気体状の Cs 化合物等の発生についてばらつきを小さくすることが今後の課題と考えられる。

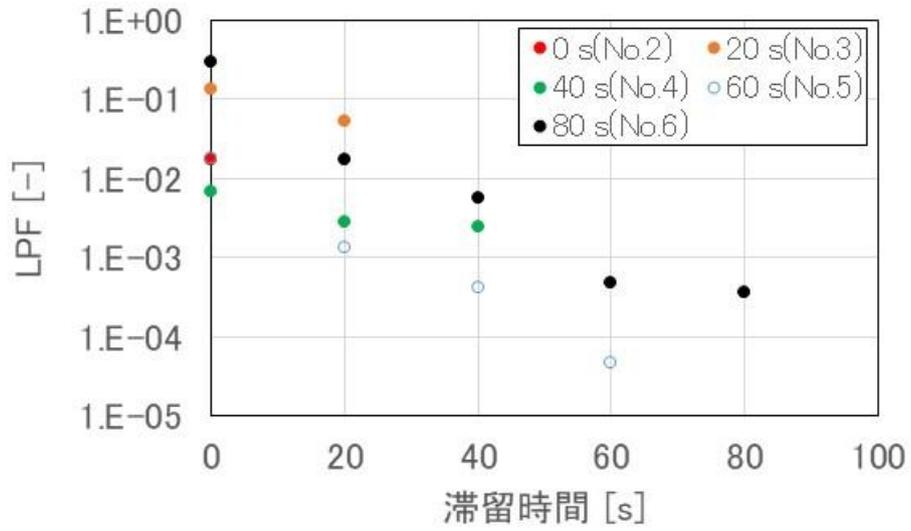


図 5.10 Cs の LPF に対する滞留時間の影響 (Cs-2~Cs-6、温度一定区間 600℃)

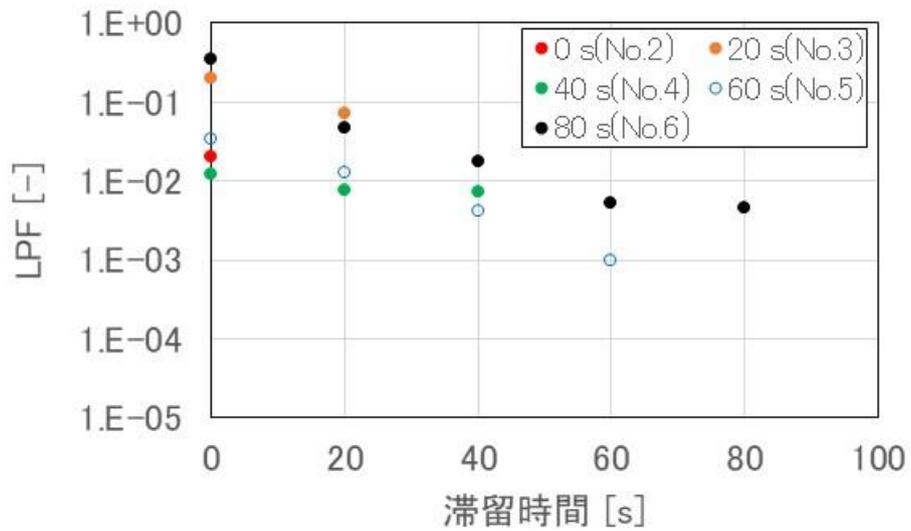


図 5.11 Re の LPF に対する滞留時間の影響 (Cs-2~Cs-6、温度一定区間 600℃)

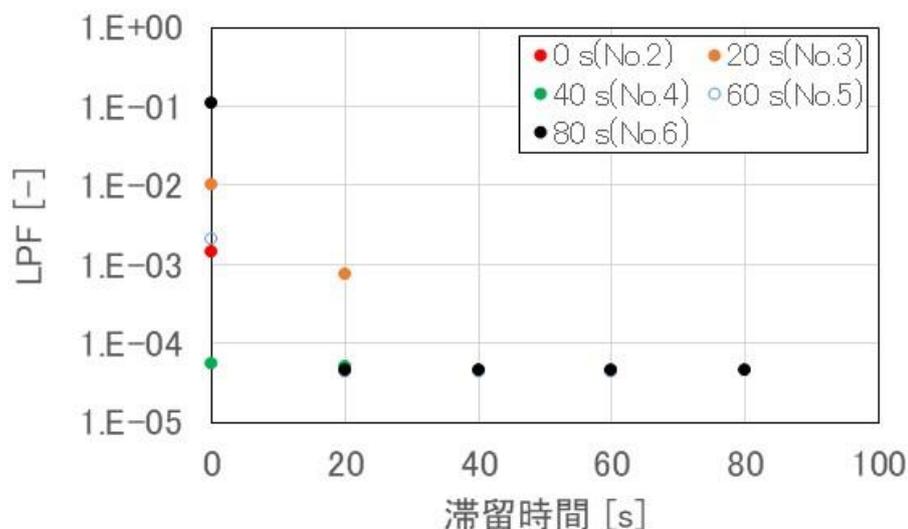


図 5.12 Rb の LPF に対する滞留時間の影響 (Cs-2~Cs-6、温度一定区間 600℃)

図 5.10~図 5.12 に示したように、元素ごとに LPF の傾向が異なる結果が得られた原因を考察する。滞留時間が長い試験において LPF の差が明確になったため、最長滞留時間 60 s および 80 s の試験について各元素の LPF を図 5.13 および図 5.14 に示す。Rb のデータに定量下限を下回った箇所があるものの、3 元素の LPF は一致しない結果となった。特に滞留時間が延びるほど Re と Cs とで LPF の差は大きくなった。LPF の減少速度で比較すると $Rb > Cs > Re$ の順であった。一方、過年度の試験においては、Cs、Re および Rb の LPF はほぼ一致していた。元素ごとに LPF が異なる結果となった原因は、温度一定区間において気体状 Cs 化合物等がパイレックス製の配管と反応したためと考えられる。パイレックスと $CsReO_4$ または $RbReO_4$ が反応した結果、Cs および Rb がパイレックスに沈着し Re は沈着しなかったと考えられる。また、 $CsReO_4$ と $RbReO_4$ とで反応速度が異なり、 $RbReO_4$ の方が反応速度が速いために Rb の LPF の方が減少が速かったのではないかと考えられる。今後の課題は、滞留時間 0 s での LPF のばらつきの低減、配管と $CsReO_4$ 及び $RbReO_4$ との反応の抑制 (温度一定区間の壁面材料を石英とした試験系での試験) と考えられる。

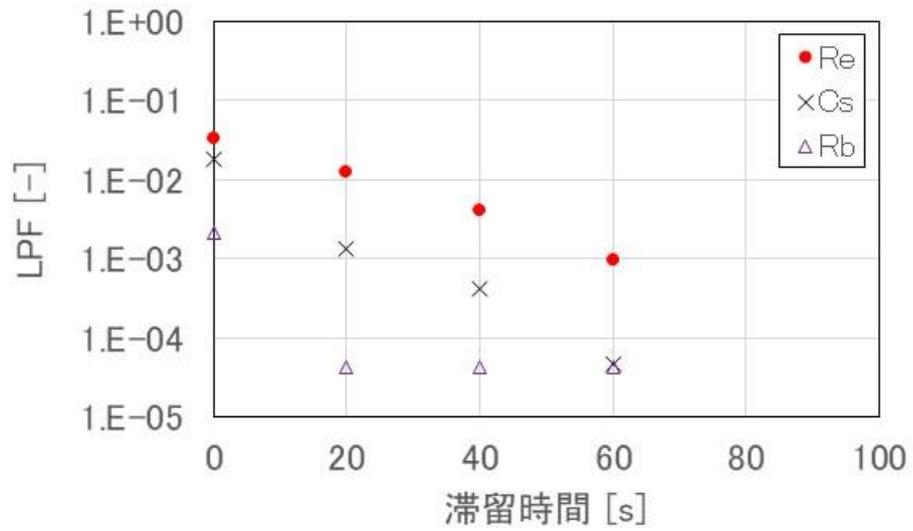


図 5.13 各元素の LPF に対する滞留時間の影響 (Cs-5、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 60 s)

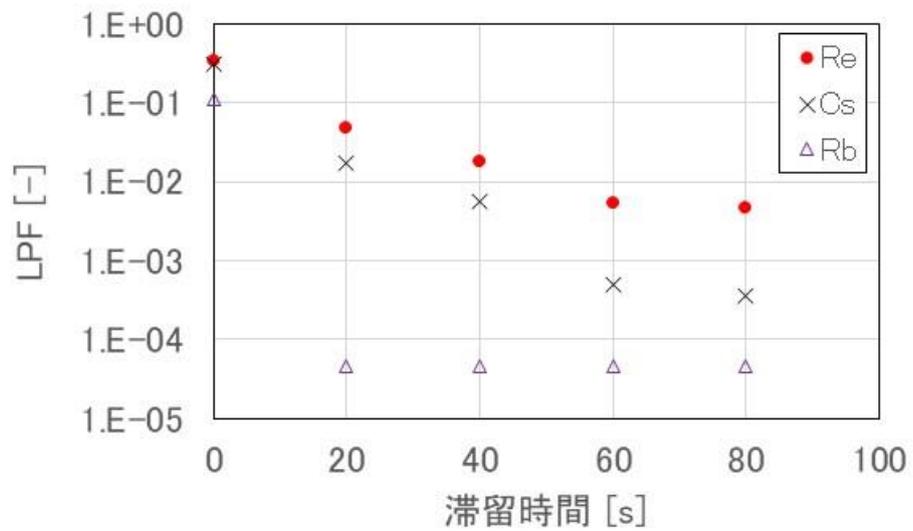


図 5.14 各元素の LPF に対する滞留時間の影響 (Cs-6、温度一定区間 600°C、最長滞留時間 80 s)

5.3. 乾固物温度解析モデルの整備

5.3.1 模擬廃液乾固物の物性値の測定

(1) 試料

乾固物試料として模擬乾固物および Re 添加模擬乾固物を調製した。模擬廃液の組成は Re を除き表 5.1 の Re 添加模擬廃液と同様の組成である。乾固物の作製には 2 章の亜硝酸添加試験装置、脱硝用電気炉および仕上げ用電気炉を使用した。脱硝用電気炉には過去の注水試験で使用した電気炉を利用した。⁵⁻⁷⁾仕上げ用電気炉にはサーモフィッシャーサイエンティフィック製 FB1314M を使用した。

Re 添加模擬廃液および模擬廃液を亜硝酸添加試験装置で濃縮した。濃縮後の廃液を脱硝用電気炉で約 400℃まで加熱することで廃液を乾固させるとともにほぼ脱硝させた。脱硝後の乾固物を石英容器に入れ、仕上げ用電気炉で昇温速度 5℃/min で 800℃まで加熱し約 12 時間 800℃を維持して乾固物の作製を完了した。作製後の乾固物は乳鉢で粉碎した。

表 5.9 に各模擬乾固物の m_w を示す。 m_w は単位体積当りの模擬廃液から生成された模擬乾固物の重量である。模擬乾固物については過年度事業で作製した 550℃乾固物と比較すると変化がない。一方、Re 添加模擬乾固物は 550℃で 160 kg/m³SHLLW、800℃で 142 kg/m³SHLLW であった。Re 添加模擬乾固物については 620℃で CsReO₄ および RbReO₄ の揮発が開始することが明らかになっていることから、これらの化合物の揮発により乾固物の重量が減少したために m_w が減少したと考えられる。⁵⁻⁹⁾

表 5.9 模擬乾固物および Re 添加模擬乾固物の m_w ⁵⁻⁹⁾

試料作製温度 [℃]	m_w [kg/m ³ SHLLW]	
	模擬乾固物	Re 添加模擬乾固物
150	223 ⁵⁻⁹⁾	-
270	203 ⁵⁻⁹⁾	-
400	152 ⁵⁻⁹⁾	-
550	149 ⁵⁻⁹⁾	160 ⁵⁻⁹⁾
800	149	142

比熱容量および熱拡散率の測定では試料を加熱して測定を行うため、測定時に乾固物中の物質の熱分解によるガス発生が起き、測定装置を汚染する可能性がある。そこで、乾固物試料加熱時のガス発生量を示差熱-熱重量分析 (TG-DTA) により事前調査した。比熱容量および熱拡散率の測定雰囲気と同様の Ar 雰囲気で初期重量からの重量減少率が 1%以内に納まる最高温度を調査し、模擬乾固物、Re 添加模擬乾固物ともに 650℃となった。したがって、比熱容量および熱拡散率の測定は 650℃まで行うことにした。

(2) 測定装置、測定方法および測定条件

真密度の測定には島津製作所・マイクロメリテック社製の乾式密度計アキュピック II

1340 を使用した。固体試料の体積を測定する装置であり、既知重量の粉碎試料の体積を得ることで真密度を得た。測定条件は 24°C、He 雰囲気とした。

比熱容量の測定には真空理工製の SH-3000 を使用した。Ar 雰囲気中で断熱法により既知重量の粉碎試料の測定を行った。測定温度は 30°C から 650°C までとした。

熱拡散率の測定には真空理工製の TC-3000 を使用した。粉碎した各乾固物試料を成型して直径 10 mm、厚み 1.5 mm の円板状試料を作製し、その円板状試料を使用しレーザーフラッシュ法により熱拡散率を得た。測定雰囲気は Ar 雰囲気とし、測定温度は 150°C、270°C、550°C および 650°C の 4 点とした。

(3) 測定結果

1) 真密度

各模擬乾固物の真密度を表 5.10 および図 5.15 に示す。なお、表 5.10 および図 5.15 には既往の値も併せて示す。5-9) 模擬乾固物、Re 添加模擬乾固物ともに 550°C から 800°C に加熱温度が上昇するとともに真密度も増加する結果となった。550°C から 800°C にかけて硝酸塩の熱分解はほとんどないと考えられるため、硝酸塩分解によって生成された酸化物が複合酸化物を生成した可能性が考えられる。

表 5.10 模擬乾固物および Re 添加模擬乾固物の真密度⁵⁻⁹⁾

試料作製温度 [°C]	真密度 ρ [kg/m ³]	
	模擬乾固物	Re 添加模擬乾固物
150	3.25×10^3 ⁵⁻⁹⁾	-
270	3.60×10^3 ⁵⁻⁹⁾	-
400	4.97×10^3 ⁵⁻⁹⁾	-
550	5.36×10^3 ⁵⁻⁹⁾	5.59×10^3 ⁵⁻⁹⁾
800	5.79×10^3	5.98×10^3

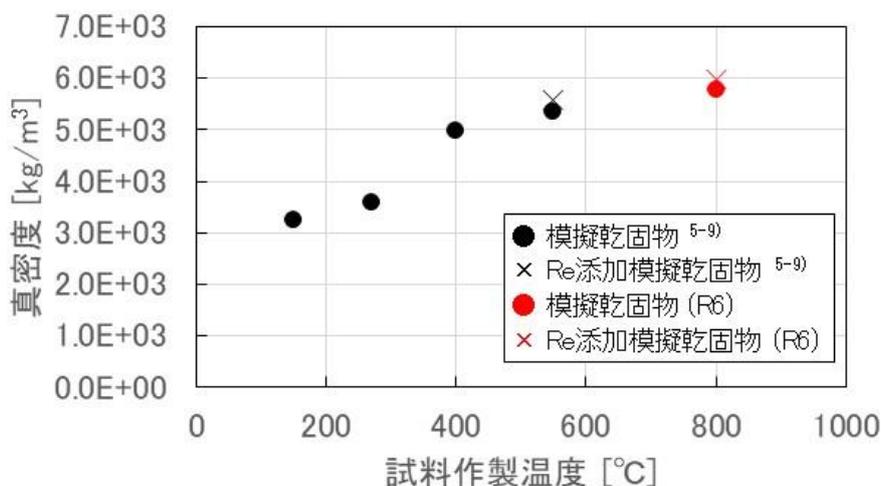


図 5.15 模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の真密度⁵⁻⁹⁾

2) 比熱容量

各乾固物試料の比熱容量を表 5.11 および図 5.16 に示す。模擬乾固物、Re 添加模擬乾固物ともに温度上昇に伴い増加する傾向がみられた。

表 5.11 模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の比熱容量

測定温度 [°C]	比熱容量 C_p [J/(kg·K)]	
	模擬乾固物	Re 添加模擬乾固物
30	347	374
50	373	403
80	412	445
110	445	484
130	464	503
150	482	516
180	502	525
210	507	525
240	507	526
270	510	528
300	518	533
320	521	537
340	522	542
360	522	547
380	520	550
400	520	553
420	522	554
440	526	555
460	531	557
480	534	561
500	536	568
520	539	577
540	544	587
560	551	592
580	560	601
600	572	613
620	586	628
640	601	642
650	609	648

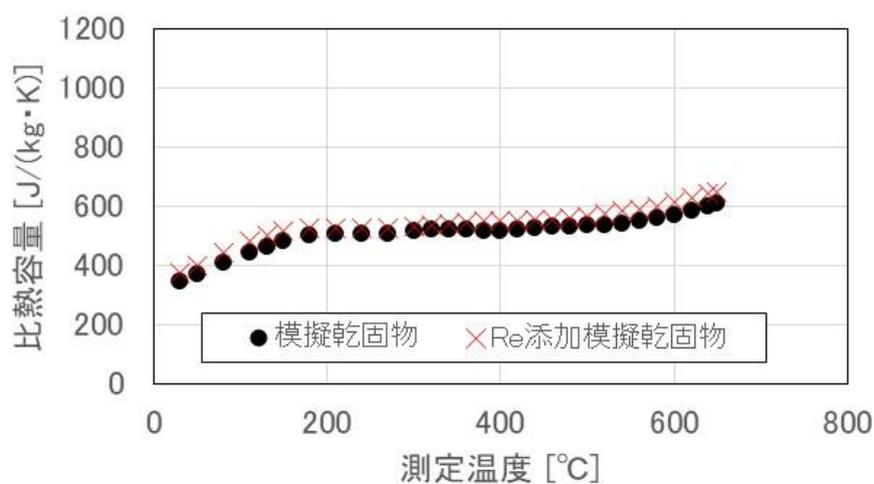


図 5.16 模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の比熱容量

3) 熱拡散率

各乾固物試料の熱拡散率を表 5.12 および図 5.17 に示す。両方とも測定温度上昇に伴い増加する傾向が見られた。

表 5.12 模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の熱拡散率

測定温度 [°C]	熱拡散率 α [m ² /s]	
	模擬乾固物	Re 添加模擬乾固物
150	1.86×10^{-7}	2.00×10^{-7}
270	1.82×10^{-7}	1.91×10^{-7}
550	2.05×10^{-7}	1.98×10^{-7}
650	2.13×10^{-7}	2.17×10^{-7}

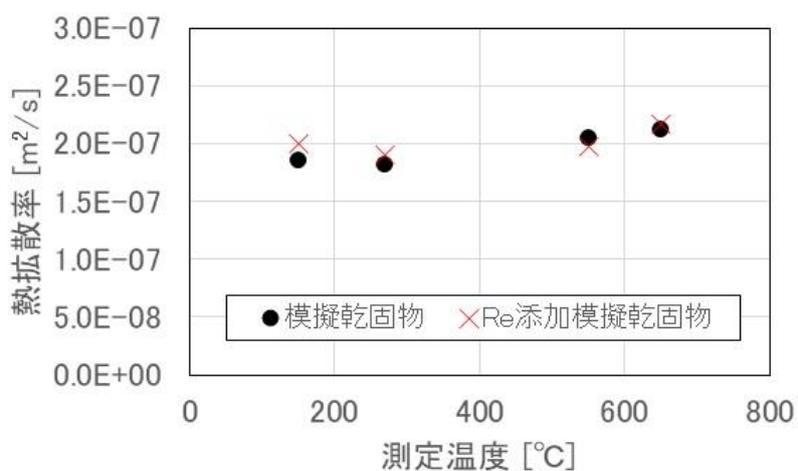


図 5.17 模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の熱拡散率

(4) 模擬廃液乾固物の物性値モデルの更新

1) 密度

令和4年度に真密度 ρ 、 m_w および v_w から見かけ密度 ρ_a を導出し、 ρ_a を解析に使用した。⁵⁻⁹⁾なお、 v_w は単位体積当りの模擬廃液から生成される模擬乾固物の体積である。同様の方法で800℃での ρ_a を得ることとした。模擬乾固物の真密度、 m_w 、 v_w および見かけ密度を表5.13に示す。⁵⁻⁹⁾また、模擬乾固物の見かけ密度を図5.18に示す。図5.18の値を解析モデルに使用した。

表 5.13 模擬乾固物の真密度、 m_w 、 v_w および見かけ密度⁵⁻⁹⁾

	試料作製温度 [°C]				
	150	270	400	550	800
真密度 ρ [kg/m ³]	3.25×10^3 ⁵⁻⁹⁾	3.60×10^3 ⁵⁻⁹⁾	4.97×10^3 ⁵⁻⁹⁾	5.36×10^3 ⁵⁻⁹⁾	5.79×10^3
m_w [kg/m ³ HLLW]	223 ⁵⁻⁹⁾	203 ⁵⁻⁹⁾	152 ⁵⁻⁹⁾	149 ⁵⁻⁹⁾	149
v_w [m ³ /m ³ HLLW]	6.86×10^{-2} ⁵⁻⁹⁾	5.64×10^{-2} ⁵⁻⁹⁾	3.05×10^{-2} ⁵⁻⁹⁾	2.78×10^{-2} ⁵⁻⁹⁾	2.57×10^{-2}
見かけ密度 ρ_a [kg/m ³]	3.25×10^3 ⁵⁻⁹⁾	2.96×10^3 ⁵⁻⁹⁾	2.22×10^3 ⁵⁻⁹⁾	2.17×10^3 ⁵⁻⁹⁾	2.17×10^3

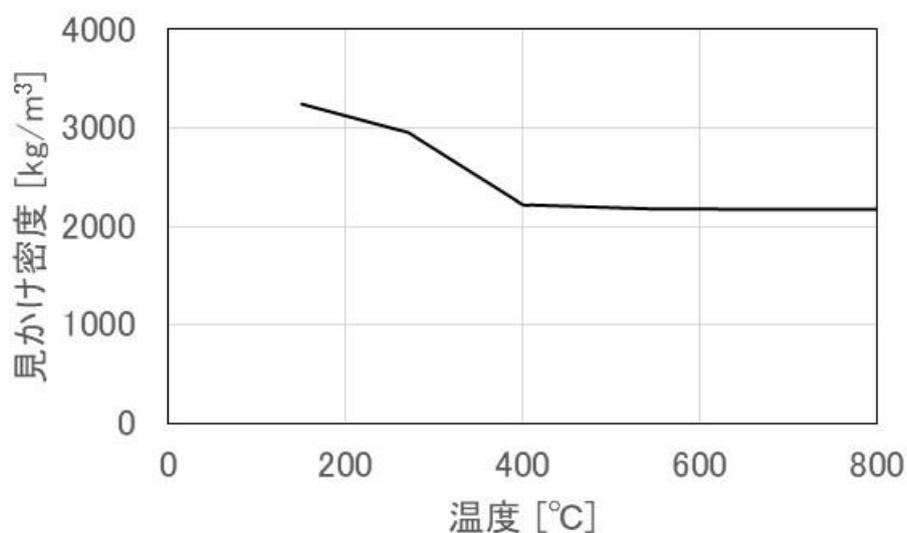


図 5.18 模擬乾固物の見かけ密度

2) 比熱容量

令和 4 年度に比熱容量を温度の関数として整理し解析に使用した。⁵⁻⁹⁾同様の方法で、550℃～800℃の比熱容量を計算した。図 5.19 に過年度に得たものも含めた模擬乾固物の比熱容量を示す。⁵⁻⁹⁾800℃作製模擬乾固物の比熱容量は 650℃まで測定したので、650℃までのデータを以下の式で近似し、その近似式を 800℃まで外挿して得られた比熱容量を 800℃における乾固物の比熱容量とした。⁵⁻⁹⁾

$$C_p = A + BT + C/T^2 \quad (5-3)$$

そして、550℃での比熱容量と 800℃での比熱容量を線形近似して 550℃～800℃の比熱容量を得た。このように 550℃～800℃の比熱容量を得て、解析モデルには図 5.19 の破線の値を使用した。

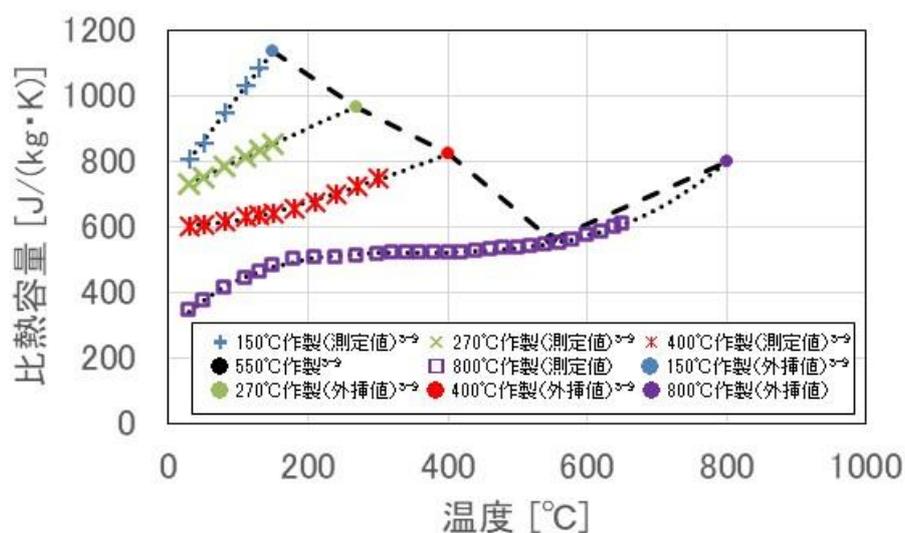


図 5.19 模擬乾固物の比熱容量⁵⁻⁹⁾

3) 熱拡散率

熱拡散率も比熱容量と同様に外挿により取得し、取得した点の間を線形近似して得ることとした。ただし、比熱容量とは異なり、式(5-3)は使わずに外挿も線形近似で行うことにした。150℃、270℃、400℃、550℃および 800℃における模擬乾固物の熱拡散率を図 5.20 に示す。150℃、270℃、400℃、550℃および 800℃での熱拡散率が算出されたので、各点の間を直線近似して各温度の間の熱拡散率とした。このようにして得た図 5.20 中の破線を解析モデルに使用した。

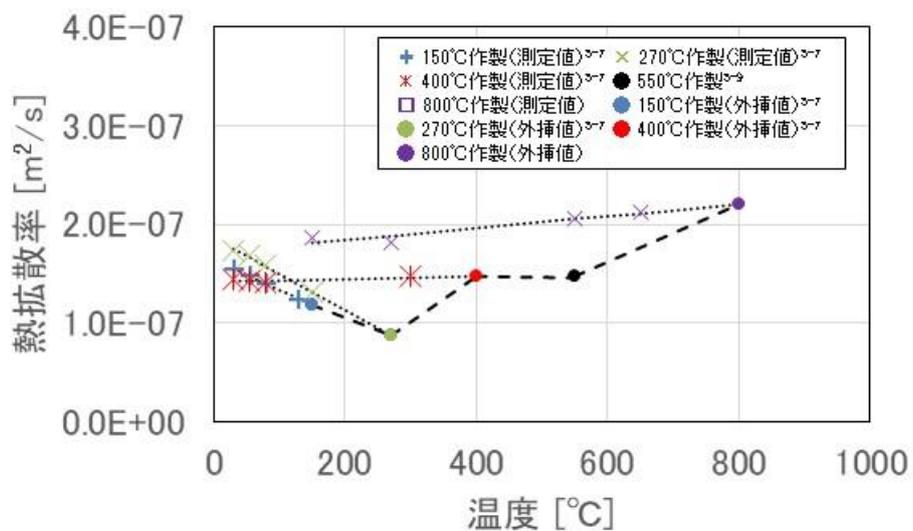


図 5.20 模擬乾固物の熱拡散率 5-7, 5-9)

4) 熱伝導率

模擬乾固物の熱伝導率は密度、比熱容量および熱拡散率の積として導出し解析モデルに使用した。模擬乾固物の熱伝導率の計算値を図 5.21 に示す。550°C～800°Cでは上昇傾向にあり、この熱伝導率の上昇の原因は比熱容量および熱拡散率の上昇によるものである。

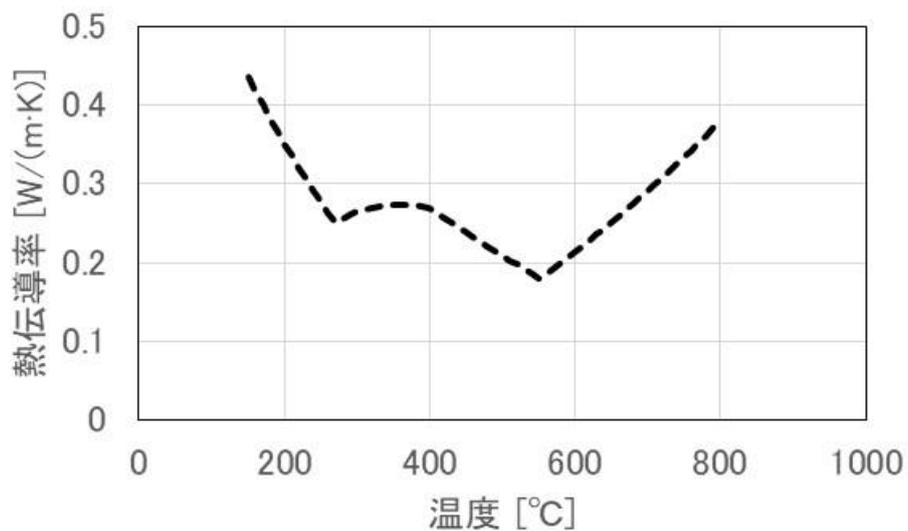


図 5.21 模擬乾固物の熱伝導率の計算値

5.3.2 既往の解析モデル

(1) 解析モデル体系

図 5.22 に既往の解析モデルの体系を示す。⁵⁻⁹⁾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-SUS316ULC⁵⁻¹³⁾ 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 4 m、貯槽セル内部の空間は 9.0 m×9.0 m×7.5 m、貯槽セル壁は上面、側面および底面ともに厚み 2 m とした。

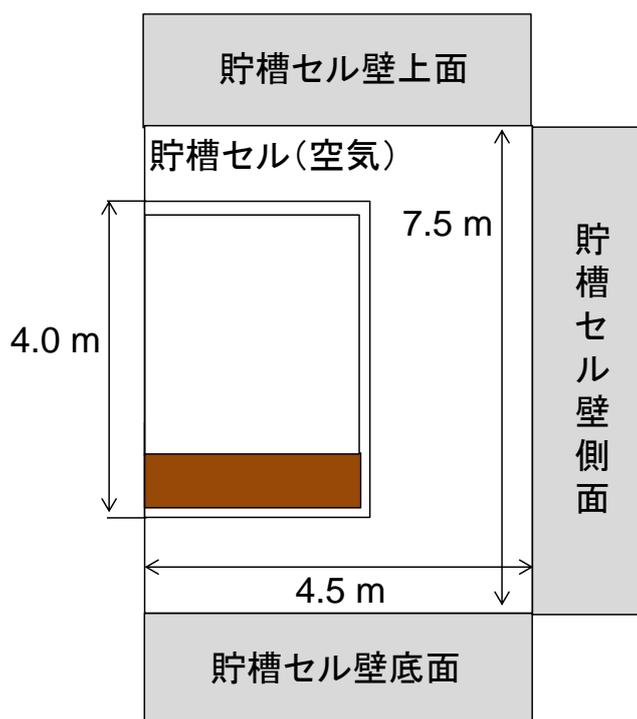


図 5.22 解析モデル体系の概要図⁵⁻⁹⁾

(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。⁵⁻⁹⁾このモデルの概要を図 5.23 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。

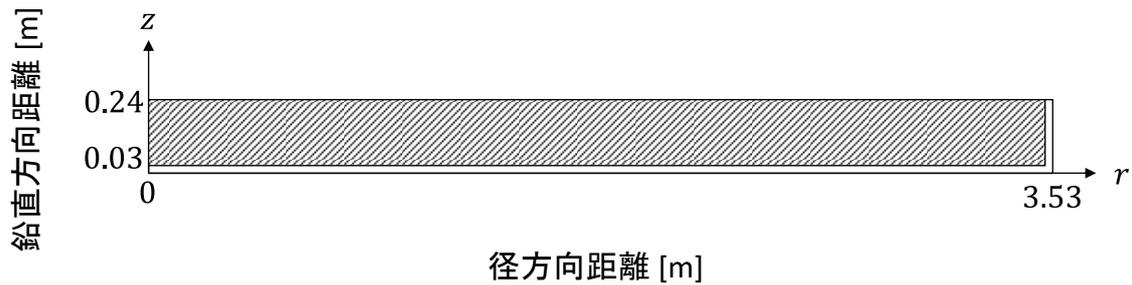


図 5.23 乾固物および乾固物近傍の貯槽の概要
(斜線部は乾固物、白色部は SUS 製貯槽を示す)

乾固物部分の形状は以下の考え方から決定した。廃液 120 m³ 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 m³ 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 m³ となり、乾固物高さは 0.21 m となった。⁵⁻⁹⁾ 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 6.0×10⁵ 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 7.3×10⁴ W/m³ 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⁵⁻⁶⁾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 ρ 、比熱容量 C_p 、熱伝導率 λ の計算に 5.3.1 で得たものを使用すること以外は令和 4 年度事業⁵⁻⁹⁾および令和 5 年度事業⁵⁻¹⁰⁾で使用した方法と同様とした。SUS304 の物性値は平成 31 年度事業⁵⁻⁷⁾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。

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q_{decay} + Q_{react} \quad (5-4)$$

C_p [J/(kg·K)] : 比熱容量

Q_{decay} [W/m³] : 乾固物の発熱密度

Q_{react} [W/m³] : 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

λ [W/(m·K)] : 熱伝導率

ρ [kg/m³] : 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⁵⁻⁹⁾で使用した方法と同様とした。

貯槽セル壁は式(5-5)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、 $\Delta x = 0.1 \text{ m}$ 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^3 、比熱容量 $8.8 \times 10^2 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ 、熱伝導率 $1.6 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ を使用した。⁵⁻⁹⁾

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

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 ΔT を計算した。

$$C_p \rho V \Delta T = (Q_{conv} + Q_{rad}) \Delta t \quad (5-6)$$

$V[\text{m}^3]$: 体積

$Q_{conv} [\text{W}]$: 自然対流熱伝達により受け取った熱量

$Q_{rad} [\text{W}]$: 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(5-6)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。⁵⁻¹⁴⁾

(4) NO_2 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_x (NO および NO_2) の実測値を基に、 NO_2 発生モデルを作成している。⁵⁻¹⁵⁾ 下記の式(5-7)および(5-8)に示すように、模擬廃液単位体積当りの NO_2 発生速度 $R(T) [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{L})]$ を模擬廃液 (乾固物) 温度 $T [^\circ\text{C}]$ および昇温速度 $V_t [\text{K}/\text{s}]$ から計算するモデルである。

$$R(T) = 10.06 \times (V_t)^{0.8946} R_{5^\circ\text{C}}(T_c) \quad (5-7)$$

$$T_c = (T - 150)/(0.09079 \times \ln(V_t) + 1.216) + 150 \quad T \geq 150 \quad (5-8)$$

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

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、解析モデル内においては、乾固物の温度変化 ΔT を計算した後、その温度変化を時間差分 Δt 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^3 の模擬廃液が 8.2 m^3 の乾固物になったものとして換算して使用した。

(5) CsReO_4 および RbReO_4 放出モデルの概要

CsReO_4 および RbReO_4 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⁵⁻⁹⁾から導出した。放出速度 $\text{Rate}_{\text{CsReO}_4}[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ および $\text{Rate}_{\text{RbReO}_4}[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ を以下に示す。

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

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

R: 気体定数 [J/(mol · K)]

T: 絶対温度 [K]

上記の式による CsReO_4 および RbReO_4 の放出は、 CsReO_4 の融点 620°C ⁵⁻¹⁶⁾を基に、 620°C 以上で起きると仮定した。

5.3.3 試解析

(1) 初期条件

初期条件は令和 4 年度事業⁵⁻⁹⁾ および令和 5 年度事業⁵⁻¹⁰⁾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°C に設定した。既往の研究⁵⁻¹⁷⁾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°C に設定した。貯槽セル壁最外部は 30°C 一定とした。

(2) 境界条件

境界条件も令和4年度事業⁵⁻⁹⁾ および令和5年度事業⁵⁻¹⁰⁾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5.24に考慮する伝熱機構の概要を示す。

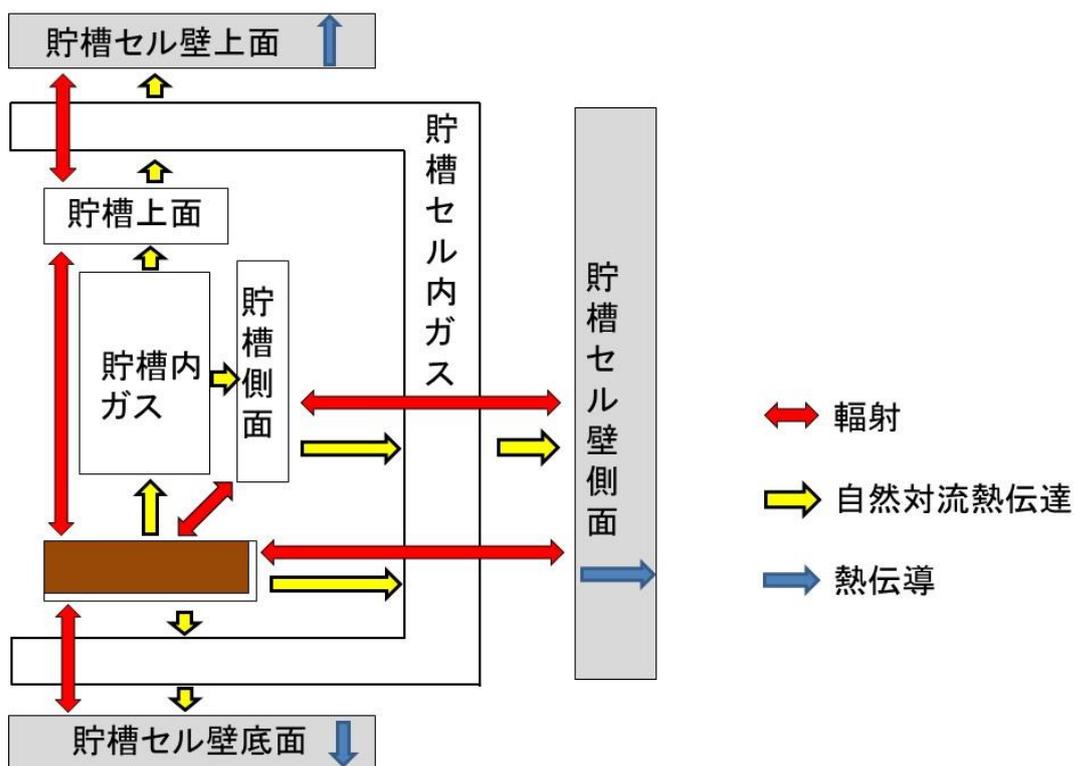


図 5.24 考慮する伝熱機構の概要

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 $\Delta t=0.1$ s の時間間隔で乾固物の最高温度が 800°C に到達するまで行った。図 5.25 に中心($r=0$)における温度の経時変化を示す。乾固物上面、乾固物底面および最も温度上昇が速い中心部である $z=0.13$ m の値を示している。CsReO₄ および RbReO₄ の放出が開始する 620°C には約 15.6 h で到達した。800 $^{\circ}\text{C}$ には約 18.7 h で到達した。乾固物の最高温度が 800°C に到達した時点において、乾固物底面は約 380°C 、乾固物上面は約 300°C となった。

次に、図 5.26 に NO₂ 発生速度の経時変化を示す。NO₂ 発生速度の最大値は約 7.5 h に見られた。約 15.6 h 以降では NO₂ 発生速度は比較的小さいものの、NO₂ の発生は継続している。この NO₂ に同伴して CsReO₄ および RbReO₄ が貯槽内を上昇し貯槽外へ移行する可能性がある。

図 5.27 に CsReO₄ 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°C に到達してから放出が開始し、以降は放出速度が増加している。CsReO₄ 放出開始から乾固物の最高温度 800°C 到達時までの CsReO₄ の積算放出割合は約 5% となった。

NO₂ 発生速度を貯槽内ガス流速に換算し、CsReO₄ 等が貯槽内を上昇し貯槽外へ移行する時間を計算した。換算にあたっては流速が最大となる条件を仮定した。具体的には、NO₂ 全量は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。乾固物中心温度が 620°C 時点の場合、その時点で発生した NO₂ は全量が 620°C の NO₂ ガスとして体積流量を計算したということである。貯槽内ガス流速が最大となるのは 620°C であり、約 1.6×10^{-3} m/s となった。貯槽の内高を 4 m として CsReO₄ 等が貯槽外へ放出されるまでの時間を計算すると約 41 min となった。

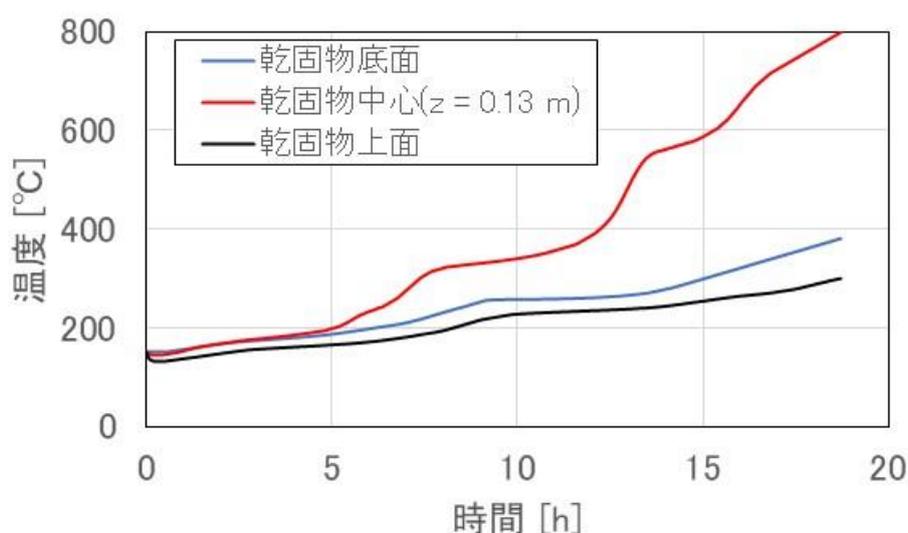


図 5.25 中心($r=0$)における温度の経時変化

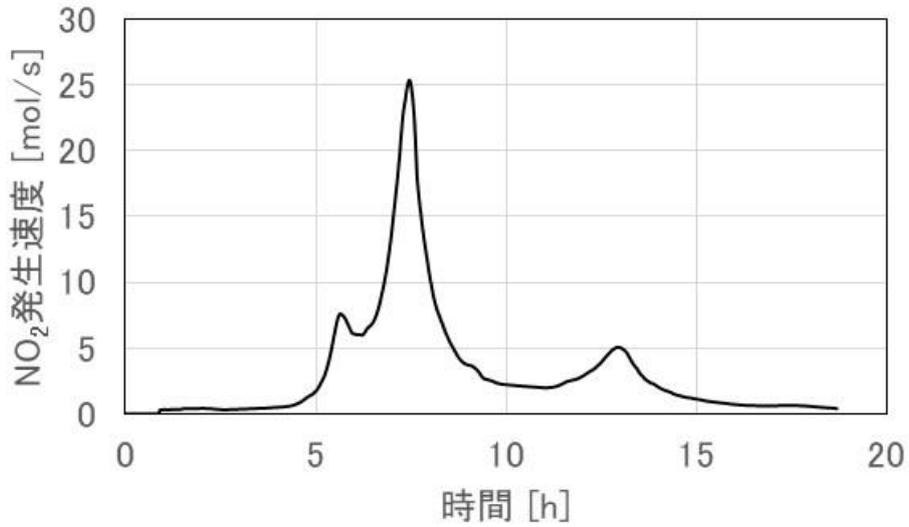


図 5.26 NO₂ 発生速度の経時変化

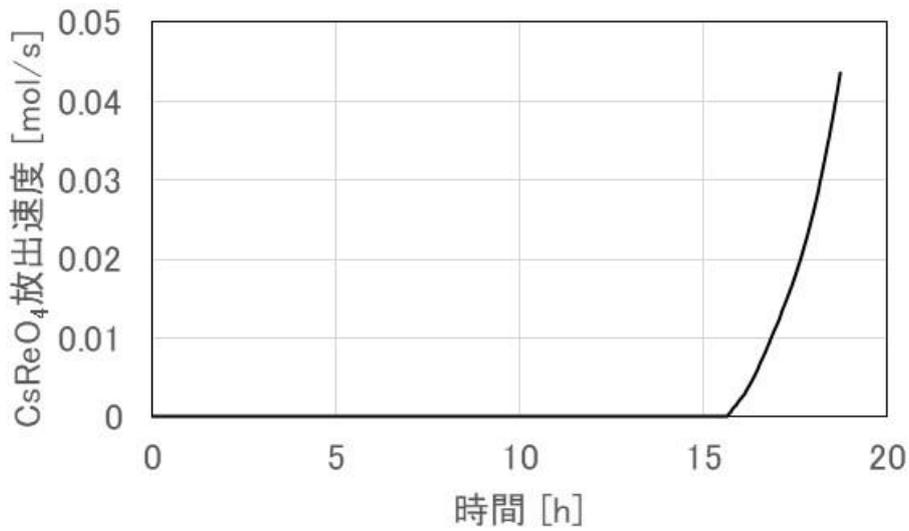


図 5.27 CsReO₄ の放出速度の経時変化

5.3.4 乾固物温度解析モデルの有効性評価

(1) 試料および試験装置

模擬廃液を乾固させた模擬乾固物を試料とした。模擬廃液を濃縮してから濃縮した模擬廃液を 150℃で乾固させた。模擬廃液の濃縮には 2 章の亜硝酸添加試験装置を使用し、濃縮した模擬廃液の乾固には電気炉（サーモフィッシャーサイエンティフィック製 FB1314M）を使用した。

温度分布測定試験装置の概要図を図 5.28 に示す。SUS304 製試料容器、ヒーター、熱電対、断熱材および NO_x 計から成る。NO_x 計として島津製作所製 NOA-7100 を使用した。模擬乾固物を SUS304 製試料容器に詰め中空円筒状とした。試料容器中心に設置したヒーターで模擬乾固物を加熱し、その際に中心からの距離を変えた熱電対によって各位置での乾固物温度を測定した。模擬乾固物に含まれる硝酸塩の熱分解によって NO_x の発生が予想されるため、空気を掃気し容器内から NO_x を追い出した。また、掃気ガスを NO_x 計に導入することで NO_x 発生速度も測定した。

模擬乾固物は高さ 45 mm、外径 30 mm、内径 6.35 mm の中空円筒状とした。熱電対の設置位置は中心から径方向に 6 mm、8 mm、10 mm、12 mm の 4 箇所、高さは乾固物底面から 17 mm とした。模擬乾固物の鉛直方向中心よりも少し下側に熱電対を配置したのは、乾固物上面では掃気が鉛直方向の伝熱に影響を与えると考えたためである。

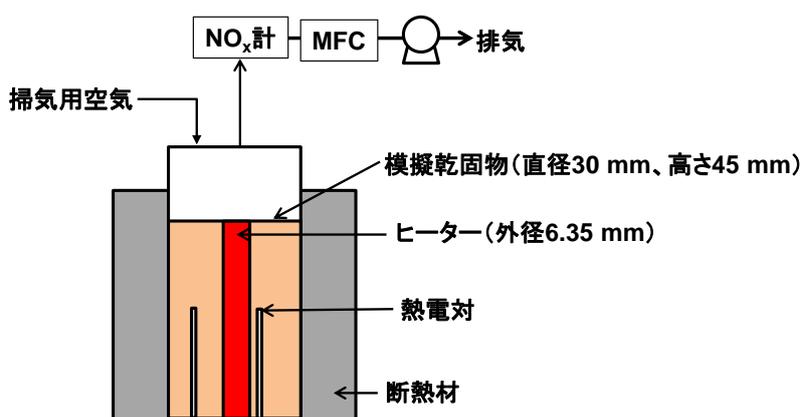


図 5.28 温度分布測定試験装置の概要図

(2) 試験方法

150°Cまで加熱して作製した模擬乾固物を試料容器に詰め、1 L/min で空気の掃気を開始した。各熱電対で温度を測定し、温度が安定するのを確認してから一定出力 (3.4 W、ヒーター表面 $4.3 \times 10^3 \text{ W/m}^2$) でヒーターの加熱を開始した。

(3) 試験結果

図 5.29 に模擬乾固物の温度履歴および NO_x 発生速度の履歴を示す。図 5.30 に解析モデルで計算した模擬乾固物の温度履歴を示す。測定点のうち、 $r = 6 \text{ mm}$ の点は試験結果と解析結果が似通っていたが、他の点は中心から遠くなるほど解析結果の方が温度が高い結果となった。現在のモデルは乾固物が冷却され再度温度上昇するといった現象を扱っていないため、試験結果と解析結果にずれが生じたと考えられる。今後の課題はより高温の領域での解析モデルの評価である。

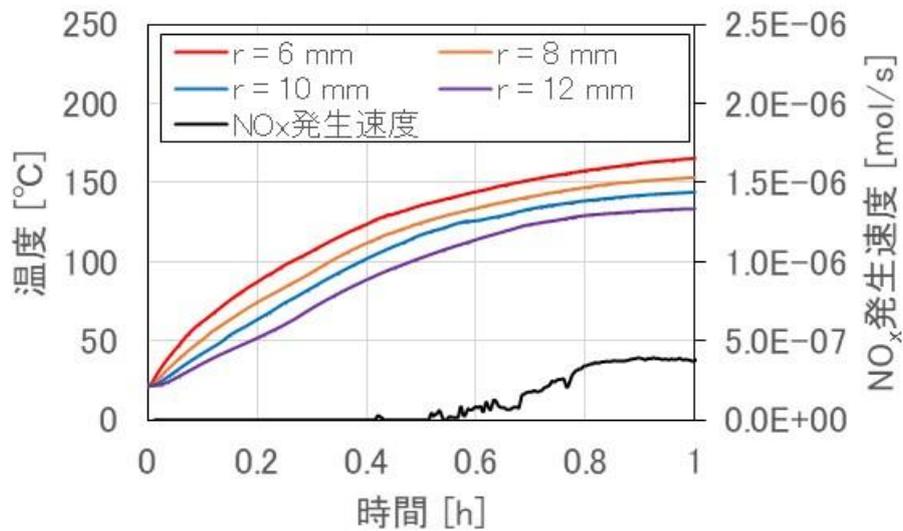


図 5.29 模擬乾固物の温度履歴および NO_x 発生速度の履歴

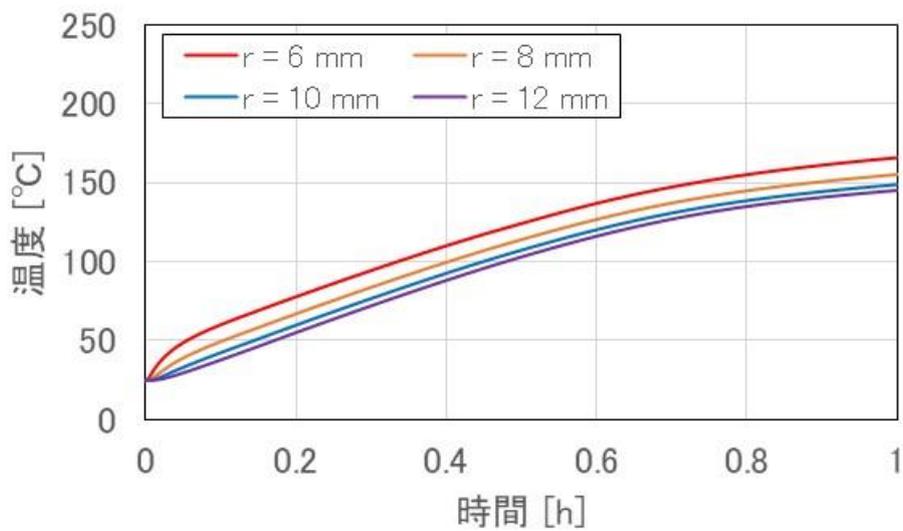


図 5.30 解析モデルで計算した模擬乾固物の温度履歴

5.4. 乾固後の温度上昇段階における Tc の挙動に係る調査

乾固後の温度上昇段階において Tc は CsTcO₄ として放出されると予想される。TG-DTA により一定の昇温速度条件で CsTcO₄ を蒸発させてその蒸発速度を報告している。⁵⁻¹⁸⁾最終的に CsTcO₄ の蒸発速度を温度の関数として整理を試みているようであるが、文献中に

CsTeO₄の蒸発速度の式は明記されていない。そこで、文献に掲載されている TG-DTA の結果から蒸発速度を温度の関数として導出することにした。

TG-DTA の試験条件は初期試料重量 200 mg、昇温速度 10°C/min、蒸発面積 1 cm²である。ただし、雰囲気は不明である。温度と CsTeO₄ の蒸発速度 $Rate_{CsTeO_4}$ [mol/(m²・s)] の関係を文献中のグラフから読み取り、CsTeO₄ の蒸発速度 $Rate_{CsTeO_4}$ [mol/(m²・s)] を以下の式として得た。

$$Rate_{CsTeO_4} = 1.20 \times 10^2 \exp\left(-\frac{1.19 \times 10^5}{RT}\right) \quad (5-11)$$

実事故時においては、実廃液乾固物中から CsTeO₄ が蒸発すると予想される。TG-DTA のような平らな液体表面から蒸発するのではなく、実廃液乾固物中を CsTeO₄ が気体として乾固物表面まで移動してから乾固物の外へ放出されると考えられる。このため、TG-DTA から得られた蒸発速度と乾固物からの放出速度が一致するかどうか確認する必要があると考えられる。

5.5. 本章の総括

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結果を以下に示す。

- ・試験装置をエアロゾルの漏えいの可能性が低い装置に改良し、温度一定区間入口における LPF を確認した。温度一定区間 500°C で、入口時点での LPF は約 10⁻⁵ であった。試料から温度一定区間入口までの間で気体の Cs 化合物等の大半は残らない結果となった。
- ・温度一定区間 600°C 条件において、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。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。メインフィルタ枚数を変えて試験を行ったが、メインフィルタ枚数を増加させることによる LPF への影響は見られなかった。入口時点での LPF のばらつきが大きいため、ばらつきの低減が課題と考えられる。
- ・温度一定区間で滞留時間が長くなるほど Re と Cs の LPF の差が大きくなる結果となった。この原因として、Cs の LPF の方が Re よりも減少する結果となったことから、CsReO₄ とパイレックスフランジ内壁との反応が考えられる。今後は装置内部で反応が起きにくくしての再試験が課題と考えられる。

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るとともに解析モデル有効性評価のための試験を行った。整備した内容、整備後の試解析結果および試験結果を以下に示す。

- ・解析モデルに使用している乾固物の物性値を更新し、適用可能な温度範囲を 800°C まで拡張した。

- ・廃液の発熱密度を5 W/Lと仮定して乾固物の最高温度が800°Cに到達するまで計算した。Cs化合物等の放出が開始した時間でのNO₂発生速度から換算したガス流速は約1.6×10³ 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 41 min となった。
- ・最高温度約 170°Cまで加熱を行い、模擬乾固物の温度履歴を取得した。解析モデルによる解析結果と比較したところ、中心から遠くなるほど解析結果の方が温度が高い結果となった。より高温でのデータを取得するとともに高温での解析モデルの有効性評価を行うことが課題である。

5.6. 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) 日本原子力研究開発機構, 「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」 (2024).
- 5-11) 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).
- 5-12) 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.

- 5-13) 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).
- 5-18) German KE, Peretrukhin VF, Obruchnikova YA, et al. Volatility of pertechnetates. In: German K, Gaona X, Ozawa M, et al., editors. Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization; 2018 Oct 3-6; Moscow. Moscow: Publishing House Granica, 2018. p. 254-256.

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
新堀 雄一	主査	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
黒崎 健		京都大学 教授 複合原子力科学研究所	材料科学

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 7 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 7 月 16 日（火）9:30～11:50
- ・場所：Teams 会議にて実施
- ・講評：
 - ・フィルタには飛沫が移行、蓄積することが考えられ、フィルタが反応場になる可能性が考えられる。フィルタの濡れの状態で抜けていくガスの状態が大きく変わってしまうのではないか。フィルタ後のコンデンサーへ移行するガスにどれだけ影響があるか確認しておくべき。
 - ・コンクリートでもアルカリ性の強いものを用いれば硝酸との反応が見られるのではないか。また、ポリアミド等の硝酸と相互作用の強いものを用いると挙動が変わるかもしれない。材料選定に気を付けると、より分かりやすい結果が得られるのではと思われる。
 - ・フィルタを複数入れることで、遮蔽により流れが変わってしまう。また、フィルタが反応場になる可能性も考えられる。フィルタなしから始め、段階的にフィルタを増やして試験を実施した方がよいと考えられる。

② 第 8 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 11 月 22 日（水）9:30～12:00

- ・場所：Teams 会議にて実施
- ・講評：
 - ・加熱条件によって沸騰した廃液からのガス状 Ru 放出量が変わるのではないか。穏やかな加熱条件であっても、フィルタに付着した飛沫量が増えるとフィルタに付着した飛沫から Ru がガス化することはないか。
 - ・RuO₄の分解モデルについて、 k_1 や k_2 は見かけの反応速度定数なので、 k_1' のような「見かけの」という旨を明示すべきである。
 - ・より高温の条件でのフィルタによる捕集効果を観察の方が現実に即していると思われる。

③ 第9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7年3月14日（金）13:00～15:50
- ・場所：Teams 会議にて実施
- ・講評：
 - ・亜硝酸による Ru の気相移行抑制について、ある程度平衡のような状態を保持し続けて1時間程度後から揮発性 Ru の移行が減少するというのは、現状の考えでは説明がつかないのではないか。何か飽和する、吸着面がある等、別の要素があるように思われた。実験系の物理的な影響かもしれないため、精査した方がよい。
 - ・RuO₄と壁面材料の反応についてモデリングは上手くいっているようにみえるが、試験検体から得た情報によってモデルを補強できるとなおよいと考えられる。
 - ・密度は各条件で一定で、熱拡散率と比熱容量については、各サンプルにおける値をプロットして、その傾向から熱伝導率を推定するような形にした方がよいのではないか。