



JAEA-Research

2011-020

## 再処理廃液の沸騰実験の分析

Analysis of Experimental Results of  
Boiling Event of Reprocessed Radioactive Liquid Waste

吉田 一雄

Kazuo YOSHIDA

安全研究センター

Nuclear Safety Research Center

August 2011

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)  
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,  
Japan Atomic Energy Agency  
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2011

再処理廃液の沸騰実験の分析

日本原子力研究開発機構 安全研究センター

吉田 一雄

(2011年6月27日受理)

仏国の CEA では、再処理廃液の沸騰事象での放射性物質放出に係る影響の評価に資するため、実廃液を用いて沸騰乾固時の放射性物質の移行割合を調べる実験を実施している。実験で得られた放射性物質の移行割合のデータを、実機での放射性物質移行量評価に適用できるかを検討するためには、本事象での放射性物質移行のメカニズムを解明することが重要であり、文献に記載の情報から参考となる情報の抽出を試みた。

その結果、廃液の沸騰事象で重要となる Ru の気相部への移行を支配する廃液の硝酸濃度および活量に関するデータを得た。これらのデータをもとに Ru の気相への移行割合を推定したが、実測値に比べ約 200 倍程度過大な推定となった。差異の原因として、廃液中で放射線分解により生成される亜硝酸と共存する NO<sub>x</sub> が Ru の生成を抑制する可能性があることを示すことができた。

Analysis of Experimental Results of  
Boiling Event of Reprocessed Radioactive Liquid Waste

Kazuo YOSHIDA

Nuclear Safety Research Center  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 27, 2011)

An experimental study of boiling event using actual radioactive liquid waste has been conducted and reported by CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) for safety analysis of radioactive release accident of reprocessing plant. These experimental results obtained from open document have been analyzed to clarify the transfer mechanisms of radioactive material for applying these results to safety analysis of an actual plant.

From analysis of these data, information have been obtained about concentration and activity of nitric acid of radioactive liquid waste in boiling condition on which ruthenium (Ru) transfer into gas phase depends. Transfer rate into gas phase of Ru has been estimated using these data. The result is over estimated by 200 times compared with experiment. It could be explained that NO<sub>x</sub> coexisting with nitrous acid generated radio-chemically suppress the Ru(VIII) formation in the liquid waste.

Keywords: Spent Fuel Reprocessing Plant, Radioactive Liquid Waste, Accident Consequence Analysis, Boiling Event, Ruthenium Transfer

## 目次

1. はじめに .....	1
2. 実験の概要 .....	2
3. 沸騰時の廃液の物性の推定 .....	4
3.1 硝酸濃度 .....	4
3.2 硝酸活量係数 .....	4
4. 気相部への Ru 移行量の推定 .....	10
4.1 硝酸水溶液中の Ru(VIII)の生成速度 .....	10
4.2 硝酸水溶液中での RuO <sub>4</sub> の気液平衡 .....	11
4.3 Ru の移行量の推定 .....	11
4.4 亜硝酸の Ru 移行に及ぼす効果 .....	12
5. まとめ .....	15
参考文献 .....	15

CONTENTS

1 . Introduction .....	1
2 . Overview of experiment .....	2
3 . Estimation of property of radioactive liquid waste at boiling condition .....	4
3.1 Nitric acid concentration .....	4
3.2 Activity coefficient of nitric acid .....	4
4 . Estimation of transfer of Ruthenium into gas phase .....	10
4.1 Generation rate of Ru(VIII) in nitric acid solution .....	10
4.2 Thermal equilibrium of RuO <sub>4</sub> in nitric acid solution .....	11
4.3 Amount of transfer of Ru into gas phase .....	11
4.4 Effect of nitrous acid on Ru transfer .....	12
5 . Summary .....	15
Reference .....	15

## 1. はじめに

日本原子力研究開発機構では、核燃料施設の確率論的安全評価手法整備の一環として事故影響評価手法の開発を進めている。再処理施設の機器には、放射性物質の崩壊熱により内包する溶液（廃液を含む）の温度が上昇するものがあり、このような機器では、溶液が沸騰に至ることを防止するために冷却水により崩壊熱を除去する対策を施している。万一、この冷却機能が喪失した場合は、溶液の沸騰までに時間余裕があり種々の対策を施すことができると考えられるが、全てに失敗して溶液が沸騰に至ると機器内気相部への放射性物質移行量が増加し、施設外へ放出される放射性物質量が平常時より増加する場合があります。このような事象での影響を評価する手法の整備に参考となる情報を得るために、関連する実験に係わる情報の分析を行った。

沸騰事象は、冷却水の供給が断たれることで発生する<sup>(2)</sup>。冷却水の供給が断たれる原因（起因事象）としては、冷却機能自体の喪失（冷却機故障、全電源喪失等）と冷却水の移送機能の喪失（循環ポンプ故障、冷却水の供給ラインからのリーク等）がある。移送機能の喪失については、各機器に共通の供給ラインで発生する場合と、各機器個別又は複数の機器固有の供給ラインで発生する場合があります。各機器個別又は複数の機器固有の供給ラインで移送機能喪失が発生する場合は、該当するラインに接続している機器が影響を受ける。水の冷却機能自体の喪失や各機器に共通の供給ラインでの移送機能喪失の場合は、冷却水の供給を受けている全機器が影響を受ける。

起因事象が発生しても溶液沸騰に至らないようにするための種々の安全対策がある。例を示すと、1系統でも冷却能力を確保可能な独立した冷却系を常時2系統運転し、1系統の冷却機故障や冷却水の移送機能の喪失が発生しても冷却が可能とする。2系統の冷却機能が喪失した際には、他の用途の冷却水システムを当該供給ラインに接続する等により対応する。冷却水供給ラインの移送機能の喪失（循環ポンプ故障）に対しては、予備機への切り替えで対応する。また、全電源喪失の場合は、2系統受電や非常用ディーゼル発電機等の対策がある。

当該事象の影響は、施設外へ放出される放射性物質質量で決まる。この量は、冷却不能となった貯槽内の放射性溶液から気相部へ移行する放射性物質の量から、施設外へ移行する過程で除去される量を差し引いたものとなる。放射性溶液の沸騰では、溶液の温度上昇に伴う液面からの蒸発、沸騰を開始すると液面からの気泡の離脱によって生成される飛沫のうち比較的小さい粒径の液滴がエアロゾル化する。さらに沸騰が進み溶液が乾固に至る過程では Ru 等の揮発性核種が揮発し始める。このような事象が発生した場合の対応策を検討するためには、事象の推移を把握しておくことが不可欠であり、再処理廃液の沸騰乾固時の放射性物質の気相部への移行量を精度良く評価することが重要となる。

フランス原子力庁（CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique）の原子力安全防護研究所（IPSN : Institut de Protection et Sûreté Nucléaire）では、再処理廃液の沸騰事象での放射性物質放出に係る影響の評価に資するため、実廃液を用いて沸騰乾固時の放射性物質の移行割合を調べる実験を実施している<sup>(1)</sup>。本報では、溶液から気相部へ移行する放射性物質質量の評価に着目して、物理的あるいは化学的なメカニズムに基づく解析で利用可能なデータ等を参考文献(1)より導出することを試みるとともに、それらのデータを用いて、Ru の気相部への移行量の解析モデルによる推定を行った。

## 2. 実験の概要

CEA 実験<sup>(1)</sup>では、Pu 富化度 5%の MOX の使用済燃料を再処理し、300 [ℓ/t] 相当まで濃縮して得た廃液 400 [mℓ] を用いて、沸騰状態の気液平衡を測定するための実験及び廃液が沸騰し乾固するまでの放射性物質の気相への移行量を測定する実験が行われた。それぞれの実験で用いた装置の概要を図 2.1 および図 2.2 に示す。実廃液を得るために再処理した使用済燃料およびそれによって得られた廃液の緒言を以下に示す。また、廃液の主要な核種の組成を表 2.1 に示す。

再処理燃料 (Pu5% MOX 燃料) :

燃焼度 : 30,000 [MWday/t]、1550 [日] (4.2 年) 冷却

廃液 :

発熱密度 : 6.6 [W/ℓ]、フリー硝酸 : 1.8 [mol/ℓ]、硝酸根 : 8.1 [mol/ℓ]

図 2.1 に示す気液平衡の測定に用いた実験装置は、Othmer 型の気液平衡蒸留装置の要件を備えており、これにより溶液の濃縮に伴う硝酸濃度の変化に応じた硝酸および水の蒸気圧の情報を得ることができる。蒸発した硝酸と水蒸気の混合気体は凝縮器 (Condenser) で凝縮され、凝縮水の一部が蒸留槽に環流する。操作の初期段階では、気相部と凝縮水の組成は異なるが、環流により蒸留槽内の溶液が希釈され、気相部の蒸気と凝縮水の組成は徐々に近づき等しくなり気液平衡状態に達する。このときの凝縮水の組成を測定することで気相部の組成を知ることができる。気相部の組成から硝酸及び水蒸気に分圧が求められ、ラウールの法則から硝酸活量が計算できる。

文献(3)よれば、廃液の濃縮過程での Ru の気相部への移行量は、硝酸濃度および硝酸活量で決定されるとし、それに基づく硝酸溶液中の 8 価の Ru (以下、Ru(VIII)と記す)の生成速度式(Sasahira の式)を提案している。再処理廃液の沸騰乾固事象での Ru 移行量評価への Sasahira の式の適用可能性を検討する上で、再処理廃液の沸騰時の硝酸濃度、硝酸活量に係るデータを得ることは重要であると考えられる。

表 2.1 廃液の組成<sup>(1)</sup>

化学種、核種	量	単位
Mo	2.4	g/ℓ
Zr	6.6	g/ℓ
Fe	13.8	g/ℓ
Ru	~0.04	mol/ℓ
Ce <sup>144</sup> +Pr <sup>144</sup>	5,032	TBq/m <sup>3</sup>
Sb <sup>125</sup>	118	TBq/m <sup>3</sup>
Ru <sup>106</sup> +Rh <sup>106</sup>	4,603	TBq/m <sup>3</sup>
Cs <sup>134</sup>	3,718	TBq/m <sup>3</sup>
Cs <sup>137</sup>	11,255	TBq/m <sup>3</sup>
全 α 核種	3,800	TBq/m <sup>3</sup>



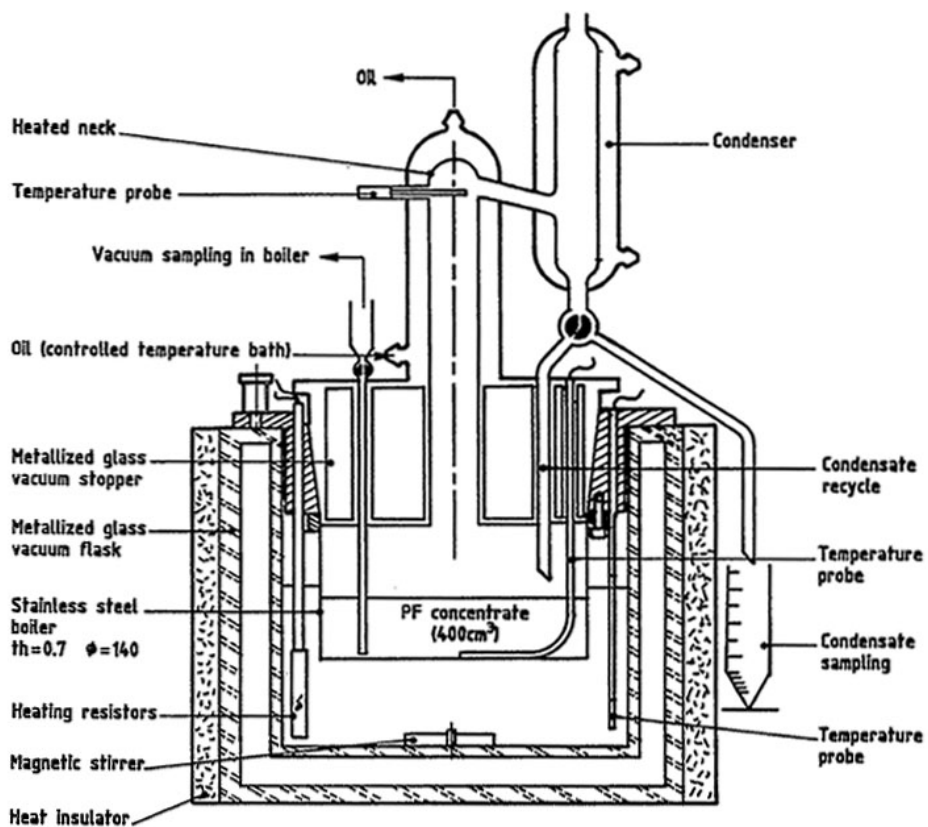


図 2.1 気液平衡測定のための実験装置 (参考文献(1)より転載)

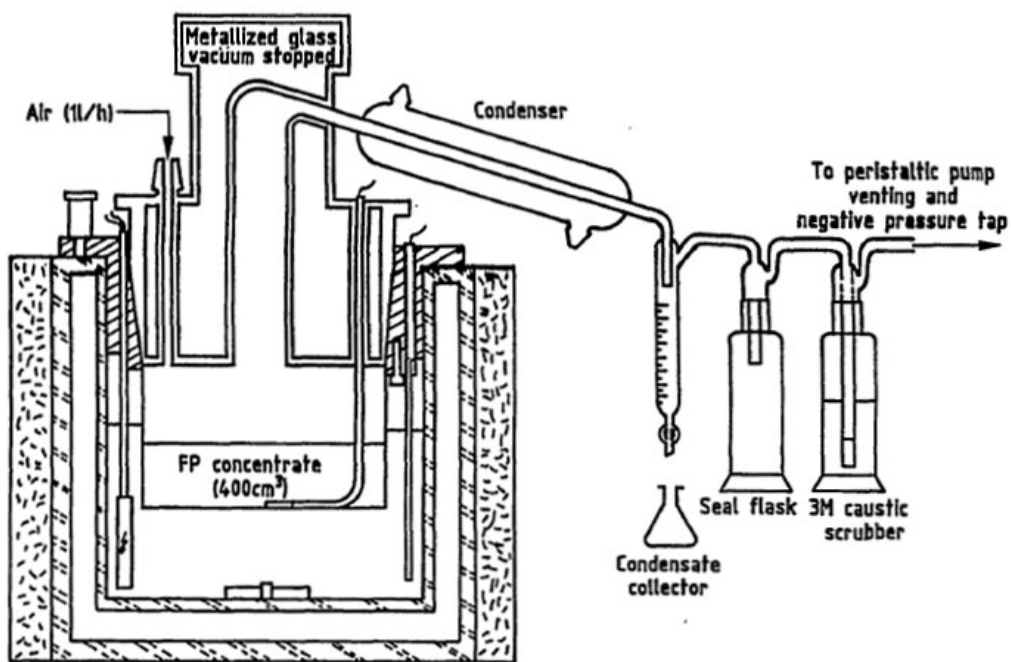


図 2.2 沸騰乾固事象の実験装置 (参考文献(1)より転載)

### 3. 沸騰時の廃液の物性の推定

#### 3.1 硝酸濃度

図 2.1 に示す装置を用いて取得した水-硝酸水溶液および廃液の気液平衡のデータを図 3.1 に示す。また、図 3.2 に沸騰乾固実験での廃液の濃縮度の時間変化を示す。図 3.1 の廃液の沸点を示す曲線は、廃液の濃縮度と廃液の硝酸濃度および廃液温度の関係を示している。一方、図 3.2 から沸騰の進展に伴う濃縮度の時間変化が分かる。これらを組み合わせることで沸騰乾固時の廃液の温度変化および硝酸濃度の変化が推定できる。図 3.1 に示す廃液の沸点に係るデータを基に求めた廃液の濃縮度に対する硝酸濃度と沸点の変化の関係を図 3.3 に示す。図 3.2 に示す廃液の濃縮度の時間変化と図 3.3 の濃縮度と硝酸濃度および沸点の関係から推定した廃液温度および硝酸濃度の時間変化を廃液温度の実測値とともに図 3.4 に示す。廃液温度の実測値および推定値の一致が良いことから、同様な手順で推定した廃液の硝酸濃度は、廃液の状態を推定する有効な情報と判断できる。この硝酸濃度の情報を基に廃液の硝酸活量係数の推定を試みた。その過程と結果を 3.2 節に示す。

#### 3.2 硝酸活量係数

気液平衡状態にある多成分水溶液では、成分  $i$  について Raoult's の法則と実存溶液のモル分率と活量係数の関係から(3.1)式が成り立つ。

$$p_i = P_i x_i \gamma_i \quad (3.1)$$

- $p_i$  : 気相での  $i$  成分の蒸気分圧
- $P_i$  : 単独での  $i$  成分の飽和蒸気圧
- $x_i$  : 液相の  $i$  成分のモル分率
- $\gamma_i$  :  $i$  成分の活量係数

図 3.1 に含まれる情報から、硝酸水溶液および廃液での硝酸および水の活量係数の推定を試みる。図中の沸点は、濃縮に伴う各溶液の温度および硝酸濃度[mol/l]、露点は、各溶液から発生した蒸気が凝縮してできた溶液（凝縮水）の硝酸濃度[mol/l]を表している。凝縮水の成分割合と気相部の成分割合は等しいので、凝縮水の硝酸濃度をモル分率に換算することで気相部の各成分の蒸気分圧（合計は 1 気圧）が求まる。 $x_i$  は、各溶液の硝酸濃度をモル分率に変換すれば求まる。 $P_i$  は各測定点の温度（100～120℃）での飽和蒸気圧である。これらの物性値は以下のようにして求めた。

##### (1) 凝縮水および硝酸水溶液のモル分率

モル濃度のモル分率への換算には、文献(4)に記載の濃度および温度依存の硝酸水溶液密度データを用いた。100℃以上のデータはないので、図 3.5 に示すように各重量分率のデータを温度の 2 次式で近似し外挿で求めた。廃液および硝酸水溶液と平衡状態にある凝縮水の温度は、25[℃]を仮定した。

(2) 廃液のモル分率

気液平衡データ取得実験で用いた廃液は、初期量：400 [ml]で硝酸濃度は1.8 [mol/l]であるから、硝酸の初期量は0.72 [mol]である。図3.1中の各濃縮度における廃液の体積は、初期濃縮度に対する各測定点の濃縮度の比から求め、各測定点の硝酸量は、初期量にこの比率を乗ずることによって求めた。各測定点の水分量は、廃液中の水（硝酸塩水合物の水分子を含む）が、乾固時点で全て凝縮水に移動すると仮定して求めた。図3.6に破線で示す沸騰乾固実験での凝縮水体積および凝縮液への硝酸移行割合と、図3.2に示す凝縮水体積の時間変化から凝縮水中の硝酸量 [g]を求めた。次に、凝縮水量[g]の推定値から硝酸重量分率を決め、それを基に求めた凝縮水密度から計算した凝縮水量が推定値と一致するような値を求めることで凝縮水量を推定した。推定した凝縮水量と硝酸量の差を水分量とした。その結果を図3.7示す。この結果から、廃液中の水分量の初期値を347[g]と推定した。気液平衡データの各測定点での水分量は、初期値からその時点での凝縮水中の水分量を差し引いて推定した。

(3) 各測定点の温度（100～120℃）での水および硝酸の飽和蒸気圧

水の飽和蒸気圧は、蒸気表より求めた。100%硝酸の飽和蒸気圧は、文献(4)に0～85℃での実測値が掲載されている。この実測値を溶液温度：T [℃]として Antoine 式 ((3.2) 式) で近似し、外挿で求めた。実測値と近似式で求めた値を図3.8に示す。

$$P = 0.13332 \times 10^{\left(\frac{5.304 - 483.9}{T + 112.4}\right)} \quad [\text{kPa}] \quad (3.2)$$

以上のようにして推定した廃液および硝酸水溶液の物性値をもとに計算した水および硝酸の活量係数を図3.9に示す。

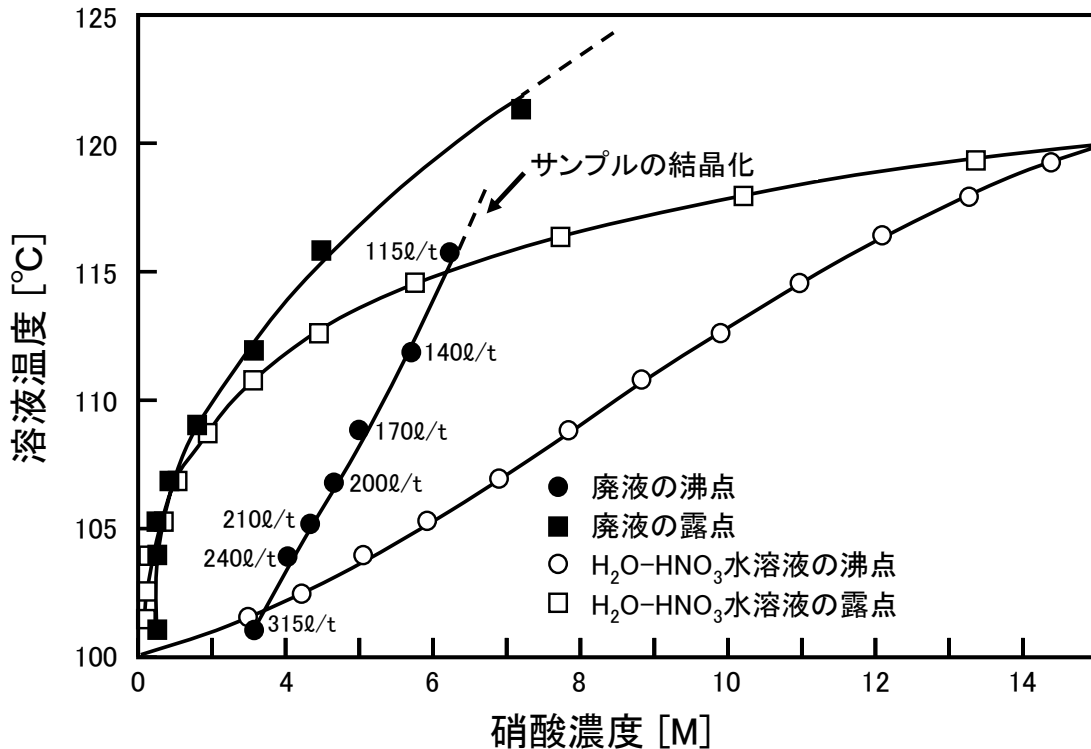


図 3.1 硝酸濃度の変化に対する硝酸水溶液および廃液の沸点及び露点の変化 (1)

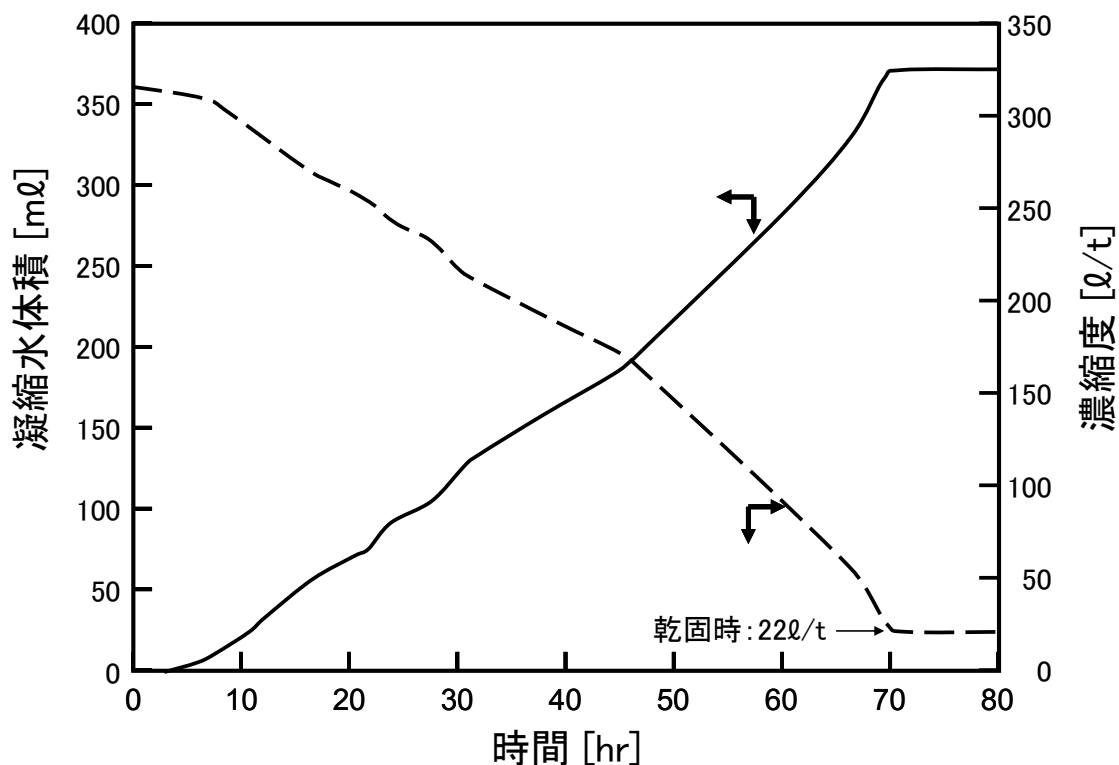


図 3.2 沸騰に伴う凝縮水と廃液の濃縮度の変化 (1)

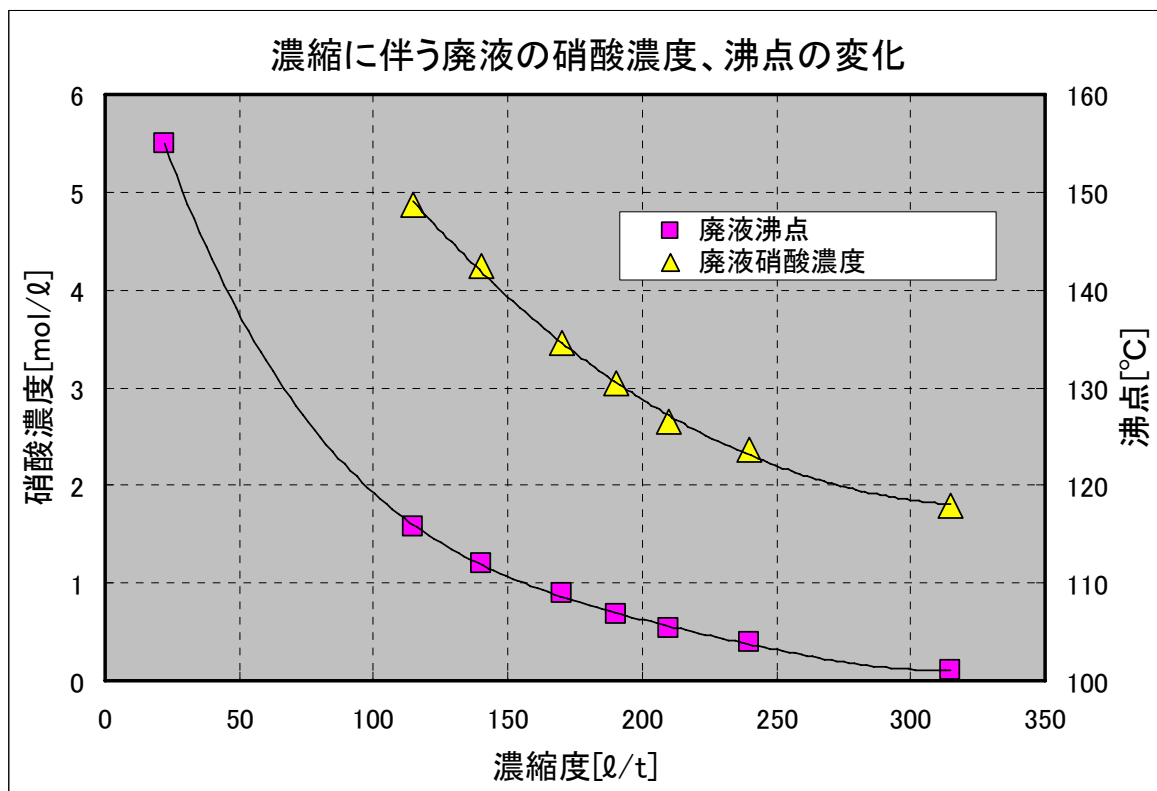


図 3.3 廃液の濃縮に伴う硝酸濃度および沸点の変化

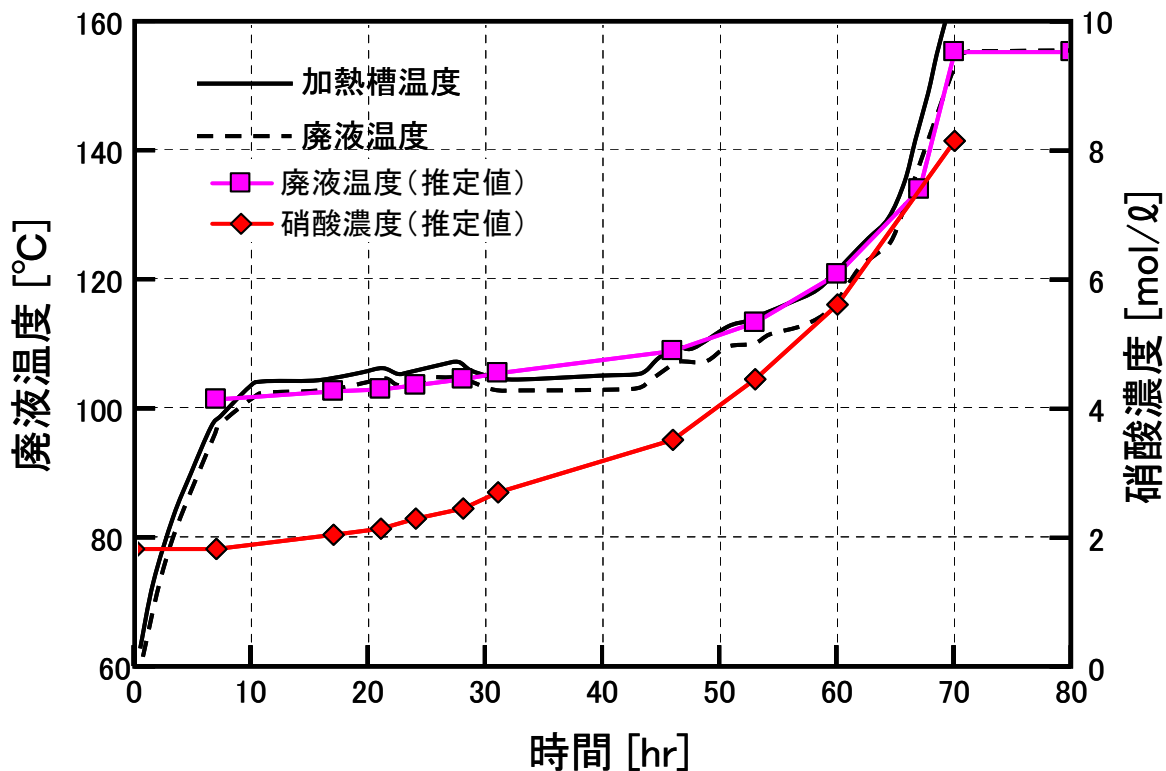


図 3.4 廃液温度の実測値と推定値の比較および廃液硝酸濃度の推定値

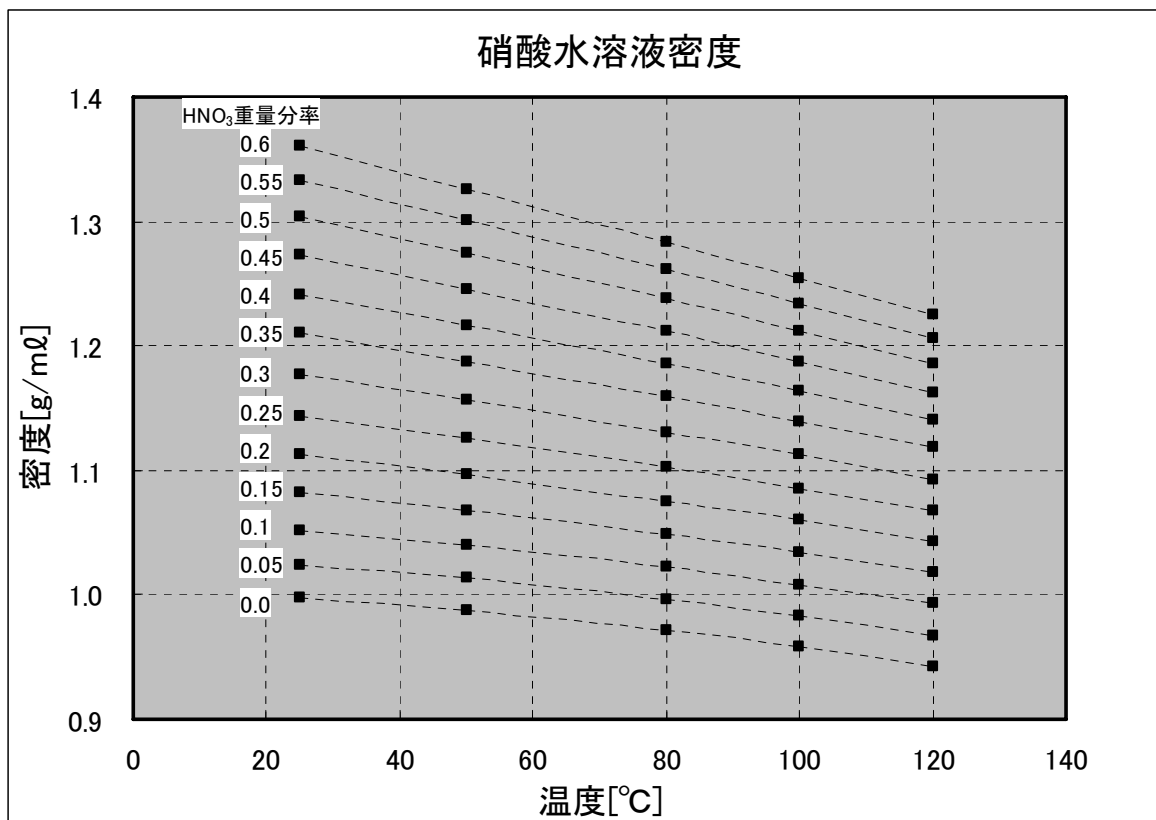


図 3.5 温度、硝酸濃度依存の硝酸水溶液密度<sup>(4)</sup>

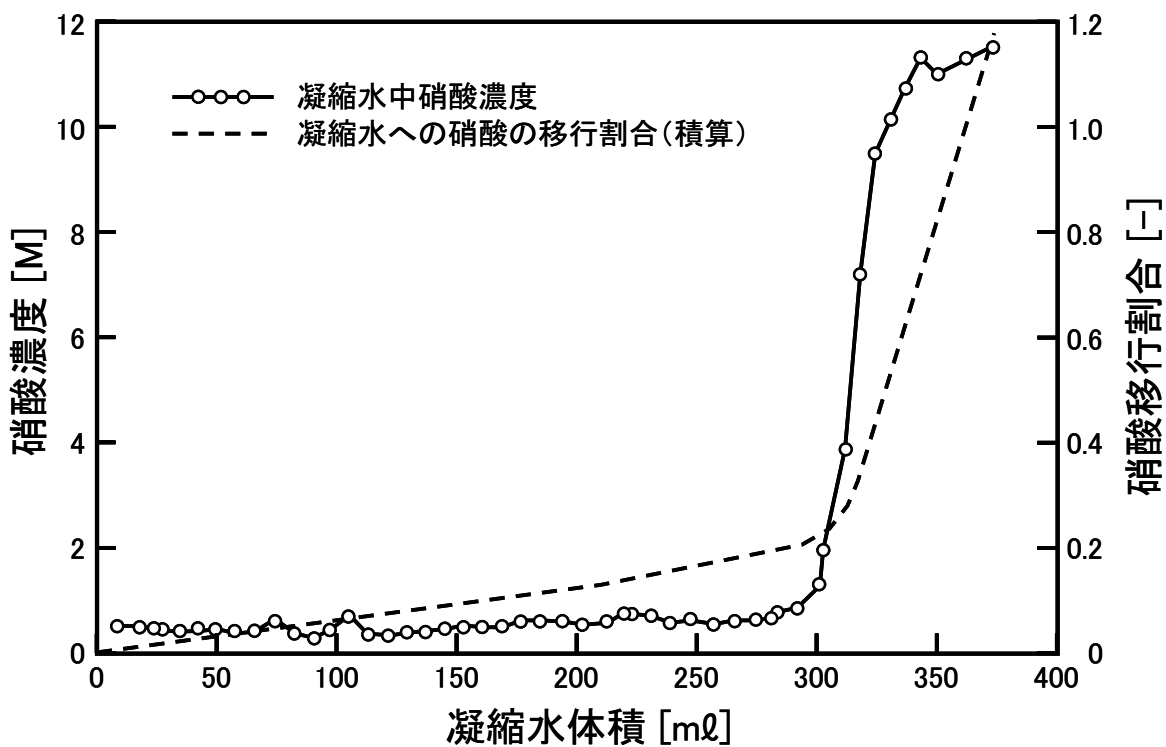


図 3.6 沸騰乾固実験での凝縮水体積に対する凝縮水中の硝酸濃度と硝酸移行割合

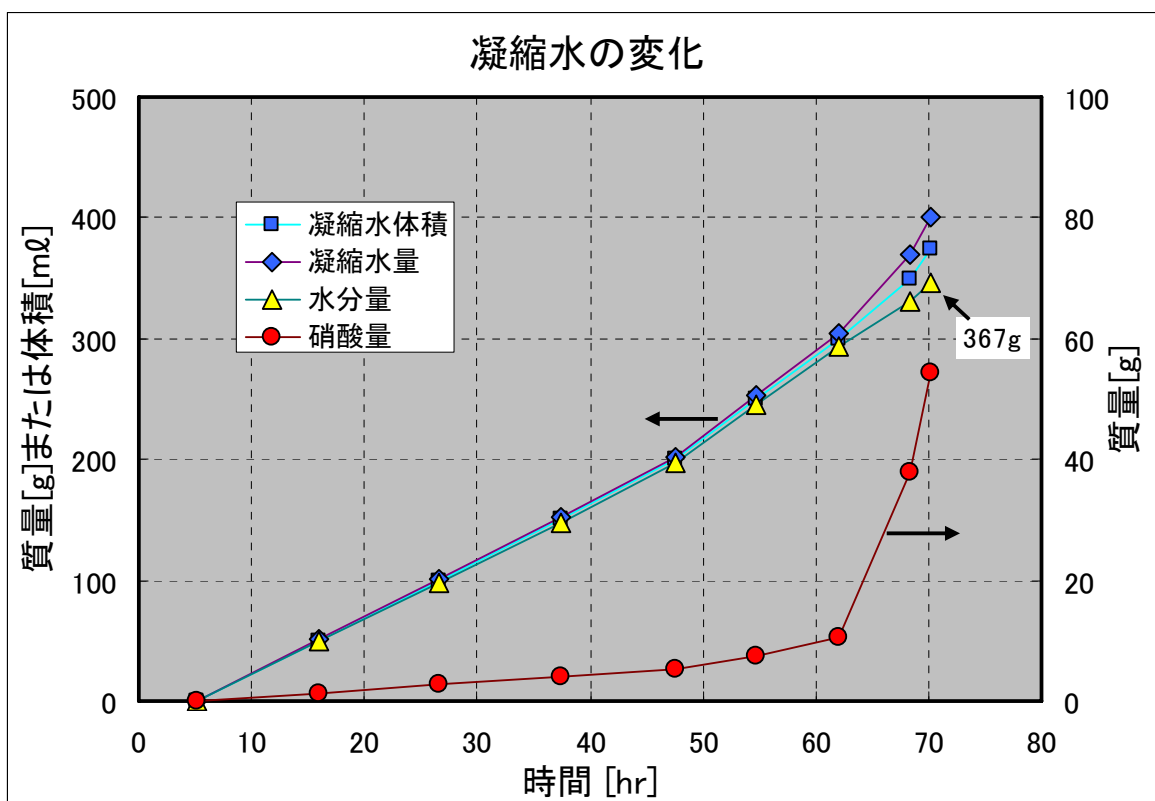


図 3.7 凝縮水の質量、体積、硝酸量、水分量の推定値

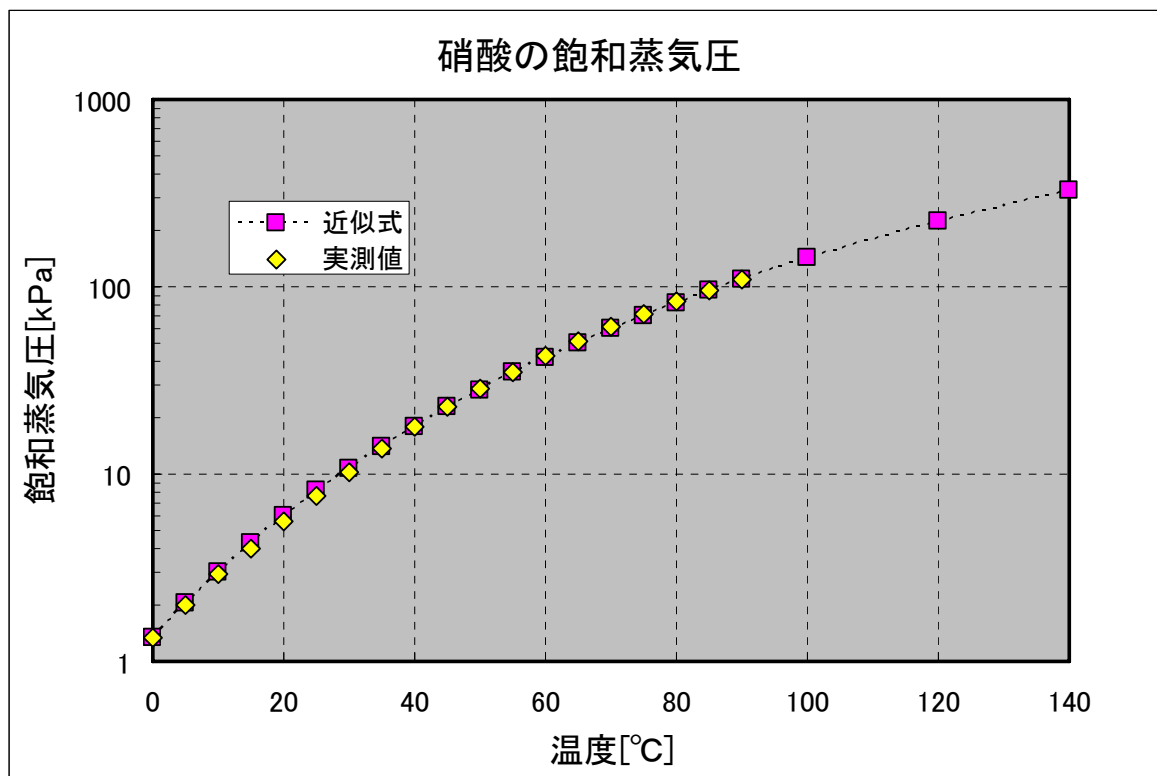


図 3.8 純硝酸の飽和蒸気圧

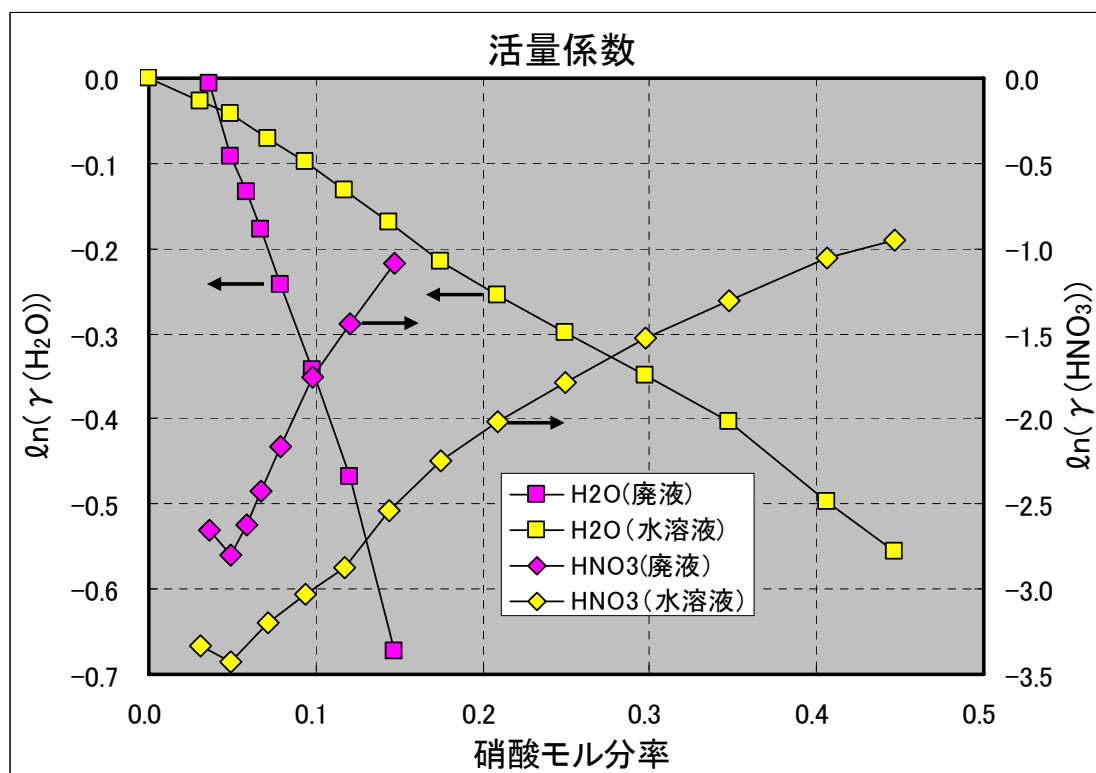


図 3.9 廃液及び硝酸水溶液の硝酸及び水の活量係数

#### 4. 気相部への Ru 移行量の推定

Ru は、揮発性化学種の  $\text{RuO}_4$  として気相部へ移行するとされる<sup>(3),(6)-(8)</sup>。Ru の気相部への移行量を評価するためには、硝酸水溶液中の 8 価の Ru (Ru(VIII)と表す)の濃度 ( $C$  [mol/l]) および、気液平衡状態での溶液中濃度と  $\text{RuO}_4$  の気相部での分圧の関係を表すヘンリー一定数 ( $h$  [Torr/mol/l]) をもとに求めることができる。

##### 4.1 硝酸水溶液中の Ru(VIII)の生成速度

高レベル廃液濃縮缶における Ru の閉じ込め性能(凝縮液側への Ru の移行)を評価するために、笹平らによって Ru の揮発挙動に関する実験が行われた。実験は、Ru(VIII)の気液平衡に関する実験<sup>(6)</sup>とニトロシルルテニウム錯体からの Ru(VIII)の生成に関する一連の実験(減圧連続蒸発試験<sup>(3)</sup>、等温加熱試験<sup>(6)</sup>、常圧連続蒸発試験<sup>(7)</sup>)である。一連の実験の結果から、高レベル廃液濃縮缶の運転条件における Ru(VIII)の生成速度が下式の関係にあることを見出した<sup>(3)</sup>。

$$r(\text{Ru(VIII)}) = 1.2 \times 10^{10} \times a(\text{HNO}_3)^{1.5} \times \exp[0.3 \times C(\text{HNO}_3)] \times \exp(-E/RT) \quad (4.1)$$

ここで、

$r$  (Ru(VIII)) : Ru(VIII)の生成速度 [mol/l/s]

$a$  ( $\text{HNO}_3$ ) : 硝酸の活量

$C$  ( $\text{HNO}_3$ ) : 硝酸濃度 [mol/l]

(注、文献(3)(7)には、単位の記載がないが、式内の他の変数との関係からの類推、計算結果より単位を確認)

$E$  : 活性化エネルギー、 $E = 1.3 \times 10^5$  [J/mol]

$R$  : ガス定数、 $R = 8.31$  [J/mol/K]

$T$  : 温度(K)

$1.2 \times 10^{10}$  [mol/l/s]、 $0.3$  [mol/l]

笹平らは、(4.1)式は、高レベル廃液濃縮缶(減圧蒸発装置)のプロセスを対象としたものであり、下記の範囲を大きく外れた条件に適用するのは危険であると注意している<sup>(8)</sup>。

硝酸濃度 : 3 ~ 9 [mol/l]

温度 : 50 ~ 80 [°C]

Ru 濃度 : 最大  $8 \times 10^{-3}$  [mol/l]

文献(3)には記載はないが、上記の Ru 濃度は、供給液中の Ru 濃度のことと推定される。(4.1)式が実験結果とよく一致している減圧連続蒸発実験<sup>(3)</sup>では、供給液の Ru 濃度が  $8 \times 10^{-3}$  mol/l であり、約 17 倍の濃縮(蒸発装置容量 0.9l、供給流量 0.325l/h×44h)を行っていることから、濃縮液の Ru 濃度は約  $1.4 \times 10^{-1}$  mol/l まで達しているものと推定される。

(4.1)式を CEA が実験で用いた廃液(硝酸濃度は約 1.8mol/l、Ru 濃度は約  $4 \times 10^{-2}$  mol/l<sup>(1)</sup>)の



沸騰時における Ru の揮発の影響評価に適用するには、硝酸濃度、温度、Ru 濃度ともに上記の範囲を逸脱している。文献(9)では、この点について検討している。硝酸濃度 9mol/l までに濃縮された時点での Ru 濃度は、減圧連続蒸発実験<sup>(3)</sup>の範囲  $8 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-1}$  mol/l を上回るが、(4.1)式は、Ru の揮発は硝酸の活性化が律速過程とする考えに基づいており、沸騰開始から硝酸濃度が 9mol/l 程度までに濃縮される間の Ru の揮発量の推定には適用可能であると考えられるとしている。温度条件についても、50～80℃の条件を逸脱している常圧連続蒸発実験<sup>(7)</sup>の実験結果（模擬廃液でなく Ru の硝酸溶液（9 [mol/l]）であるため廃液に比べ活量は小さい）と、(4.1)式での計算結果を比較しほぼ一致することが示されている。

#### 4.2 硝酸水溶液での RuO<sub>4</sub> の気液平衡

笹平らは、差圧式蒸気圧測定装置を用いてヘンリー一定数を実測している<sup>(6)</sup>。実測値を図 4.1 に示す。40～80℃の異なる硝酸濃度の水溶液のヘンリー一定数を測定している。廃液の沸騰乾固時では、硝酸濃度は、1.8～8.1 [mol/l]、廃液温度は、103～155 [℃]まで変化する。温度は、測定範囲を超えるが、ここでは直線近似を仮定し外挿できるとする。

#### 4.3 Ru の移行量の推定

時刻 t での、廃液中の Ru(VIII)濃度：C[mol/l]、Ru(VIII)生成速度（Sasahira 式）：r [mol/l/s]、廃液体積：V [l]、気相部の RuO<sub>4</sub> 分圧：P [Torr]、気相部の全圧：P<sub>tot</sub> [Torr]、気相部気体の流出速度：L [mol/s]（掃気用空気：1 [l/hr]を含む）とする。気相部気体の流出に伴い気相部から減少した RuO<sub>4</sub> の分だけ、廃液から気相部へ移行すると仮定すれば、以下の関係が成り立つ。

$$P = hC \quad (4.2)$$

$$\frac{d(CV)}{dt} = rV - L \frac{P}{P_{tot}} \quad (4.3)$$

(4.2)式を(4.3)式に代入して

$$\frac{d(CV)}{dt} = rV - L \frac{hC}{P_{tot}} \quad (4.4)$$

一方、時刻 T までの気相部への移行量：M [mol]は

$$M = \int_0^T L \frac{P}{P_{tot}} dt = \int_0^T L \frac{hC}{P_{tot}} dt \quad (4.5)$$

(4.4)式の解析解は求まらないので、数値積分によって移行量：M を求めた。計算に際しては、図 3.4 に示した廃液硝酸濃度、図 3.9 の廃液の硝酸活量、図 4.1 のヘンリー定数、図 3.8 の硝酸の飽和蒸気圧、廃液温度および体積の実測値、図 3.7 の凝縮液量、硝酸量から推定した気相部気体の流出速度を用いた。M より算出した Ru の移行割合（試料廃液中（400[mol]）の Ru 初期量は、0.016 [mol]）を図 4.2 に示す。Sasahira 式より求めた移行割合は、実測値に比べ約 200 倍大きく予測する結果となった。Ru の移行が急激に増加する約 60 時間以前の移行量は難揮発性化学種の Cs 等とほぼ同等に推移していることから、飛沫から生成したエアロゾルの搬送気体に随伴した移

行が主であると考えられる。4.1 節で Sasahira 式の廃液の沸騰現象への適用可能性について言及したが、Sasahira 式による Ru(VIII)の生成速度を 1/200 倍した結果は実測値と概ね一致する。

Sasahira 式は模擬廃液を用いた実験に基づいている。文献(7)によれば、Ru(VIII)の生成と同時に NO<sub>x</sub> も生成されるが、気相部の掃気が十分でないと溶液中の NO<sub>x</sub> が蓄積され Ru(VIII)の生成は抑制される傾向にあるとしている。一方、再処理された実廃液では、放射線分解で亜硝酸が生成されることが知られている。CEA 実験でも図 4.3 に示すように凝縮液中の亜硝酸が測定されている。亜硝酸と NO<sub>x</sub> は平衡状態で共存するので実廃液では、少なからず NO<sub>x</sub> が存在し、それにより模擬廃液に比べ Ru(VIII)の生成が抑制される傾向にあると推察される。

#### 4.4 亜硝酸の Ru 移行に及ぼす効果

図 4.3 に示したサンプル水中の亜硝酸の濃度の平均値は、概ね  $2.0 \times 10^{-2}$  [mol/l] である。凝縮水の蓄積速度は沸騰初期段階（約 48 時間まで）で平均 4.67 [ml/h] である。反応容器内で発生した NO<sub>x</sub> が凝縮液中で HNO<sub>2</sub> に変化すると仮定すると、NO<sub>x</sub> の発生速度は、平均  $2.59 \times 10^{-8}$  [mol/s] となる。他の気体（蒸気、硝酸、搬送空気）のモル分率から、反応容器内での NO<sub>x</sub> の分圧は、31.4 [Pa] と推定される。文献(10)には NO のヘンリー定数 (0~100°C) が示されており、100°C 以上では、概ね 19.2 [Torr/mol/l] と温度依存性が無いように見て取れる。この値を用いて廃液中の NO<sub>x</sub> の濃度を推定すると、 $1.21 \times 10^{-2}$  [mol/l] となる。一方、Ru(VIII)と同時に生成される NO<sub>x</sub> は、40 時間程度までは  $10^{-8}$  [mol/l] 程度で推移すると試算される。凝縮水中の HNO<sub>2</sub> の大半が、廃液中の HNO<sub>2</sub> 由来であると仮定すれば、NO<sub>x</sub> が難揮発性であることから廃液中の NO<sub>x</sub> の濃度は、 $10^{-7}$ ~ $10^{-5}$  [mol/l] 程度であることは可能性が高いと考えられ、Ru(VIII)の生成速度が 1/200 倍程度に抑えられることはあり得る。現状では、亜硝酸の沸点、100°C 以上での飽和蒸気圧、ヘンリー定数、亜硝酸と NO<sub>x</sub> の平衡定数等が不明のためこれ以上の分析はできない。

以上の考察は推論の域を出ないので、模擬廃液を用いて亜硝酸が RuO<sub>4</sub> 発生に及ぼす効果等を実験的に解明するため、上述の亜硝酸の物性等を実測する研究が必要であると考えられる。

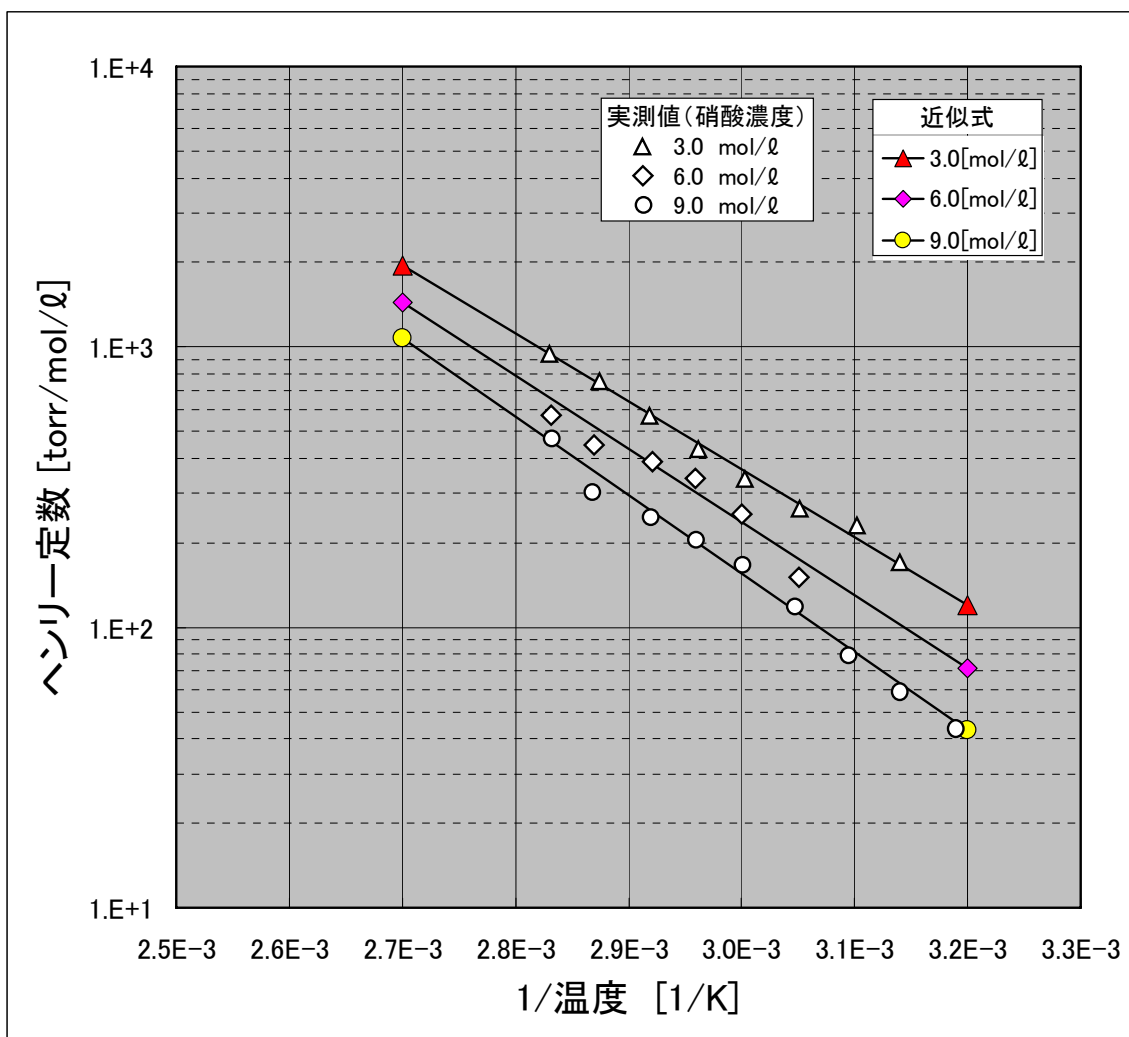


図 4.1 硝酸水溶液中での  $\text{RuO}_4$  のヘンリー定数 <sup>(6)</sup>

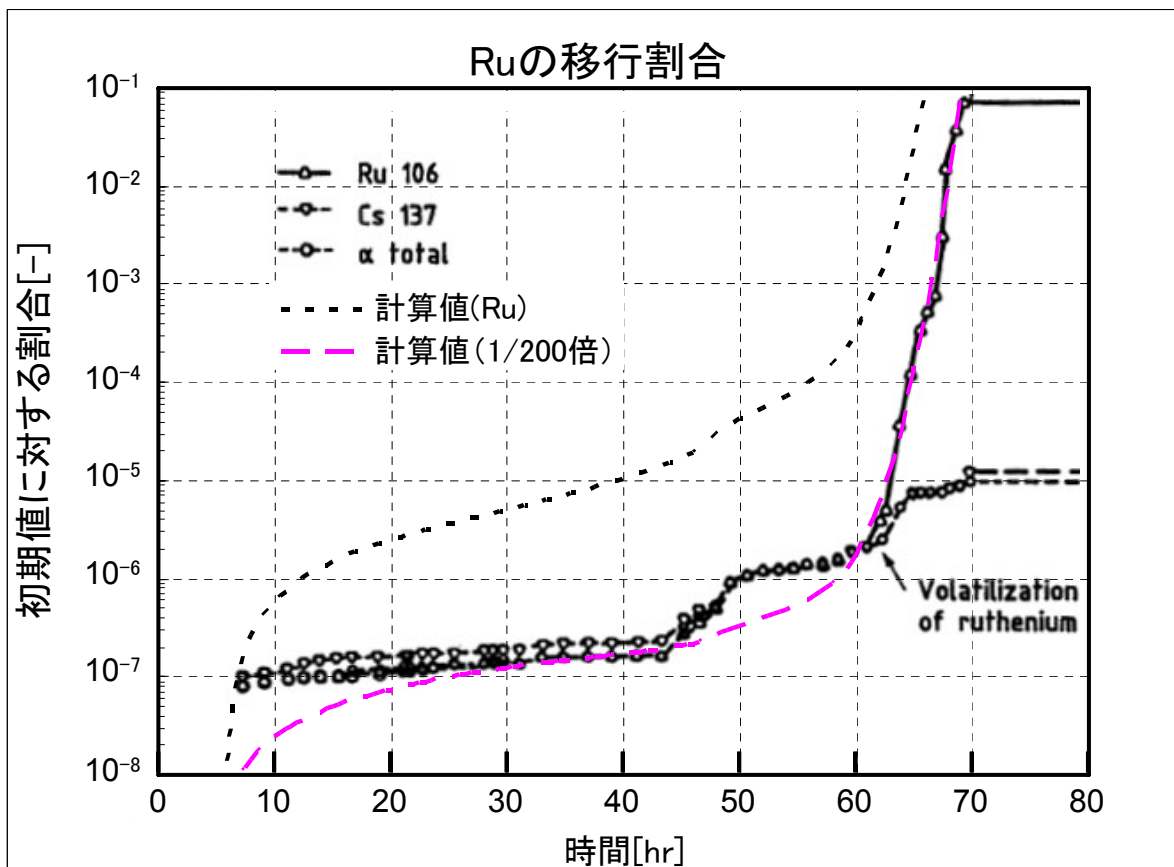


図 4.2 Sasahira 式による Ru 移行割合の推定

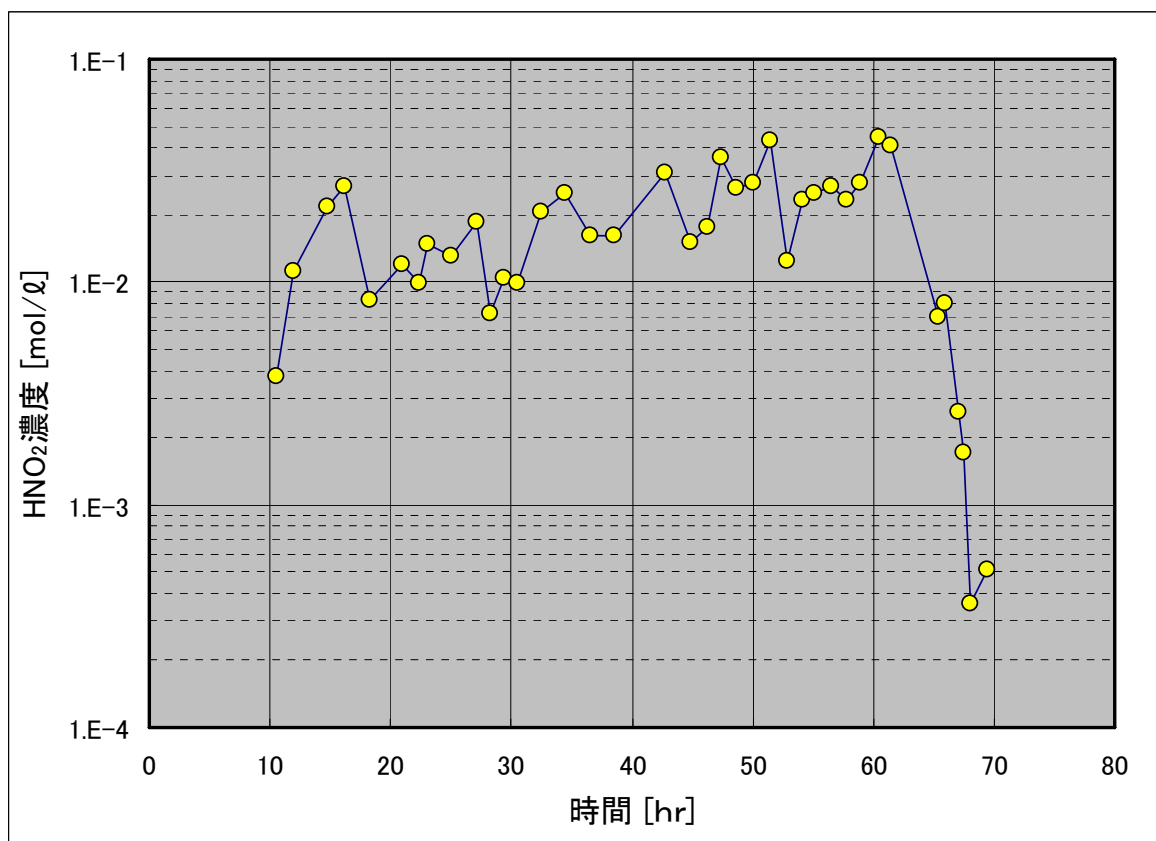


図 4.3 CEA 実験での凝縮液中の亜硝酸濃度の変化

## 5. まとめ

再処理廃液の沸騰事象での放射性物質放出に係る影響の評価手法の整備に資するため、CEAで実施した実廃液を用いて沸騰乾固時の放射性物質の移行割合を調べる実験<sup>(1)</sup>に着目し、物理的あるいは化学的なメカニズムに基づく放射性物質の溶液から気相部へ移行に係わるデータ等を参考文献<sup>(1)</sup>より導出することを試みるとともに、一部、解析を試みた。その結果、以下の情報を得ることができた。

- ・ 沸騰状態の気液平衡を測定するための実験結果より、廃液の硝酸濃度および硝酸活量のデータを得ることができた。
- ・ 廃液の硝酸濃度および硝酸活量のデータを用いて沸騰乾固事象での放射性物質の移行で最も重要なRuの気相への移行量に関する硝酸水溶液中の8価のRuの生成速度を表すSasahiraの相関式によりRuの移行割合を推定したが、実測値に比べ約200程度過大な推定となったが、移行量は廃液の硝酸濃度および硝酸活量に依存することを示すことができた。
- ・ 差異の原因として、放射線によって生成される廃液中の亜硝酸の存在について考察した。定量的な分析に必要な亜硝酸の飽和蒸気圧等の物性値が不明なことから十分な検討はできなかったが、廃液中で亜硝酸と共存するNO<sub>x</sub>がRuの生成を抑制する可能性を定性的に示すことができた。
- ・ 模擬廃液を用いた実験より導出したRu生成速度に係るSasahira式を実廃液の沸騰事象に適用するためには、実廃液に含まれる亜硝酸の影響を定量的に解明することが不可欠である。

## 参考文献

- (1) Philippe M., et al., "Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Storage Tanks," Proc. of "1th DOE/NRC Nucl. Air Cleaning Conf., San Diego, CA, Aug., 1990, NUREG/CP-0116, Vol 2, pp.831-843, (1990)
- (2) 宮田 敬士 他、「六ヶ所再処理工場の確率論的安全評価、(II) 高レベル濃縮廃液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、Vol.7、 No.2、 pp.85-98 (2008)
- (3) A. Sasahira, et al., "Transfer of Ruthenium from a Simulated Reprocessing Solution to Gas Phase during a Continuous Distillation," J. Nucl. Sci. Technol., 33[10], pp.753-757, (1996).
- (4) Perry. R.H. and Chilton,C.H.(eds.), Chemical, Engineer' s Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill book Co., New York, (1963).
- (5) 湿式分離プロセス化学研究グループ、「再処理プロセス・化学ハンドブック第2版」、JAEA-Review 2008-037, (2008)
- (6) A. Sasahira, et al., "Formation Rate and Gas-Liquid Equilibrium of RuO<sub>4</sub>," J. Nucl. Sci. Technol., 25[5], pp.472-478, (1988).

- (7) A. Sasahira, et al., "Formation Rate of Ruthenium Tetroxide during Nitric Acid Distillation," J. Nucl. Sci. Technol., 25[7], pp.603-606, (1988).
- (8) 日本原子力学会、「PUREX システム工学の最前線ー ルテニウム、テクネチウム及びネプツニウムの化学と工学ー」、(2004)
- (9) 吉田 一雄 他、「核燃料施設の事故影響評価手法に関する調査(Ⅱ) 溶液沸騰事象での放射性物質の移行割合に関する基礎的データと試解析」、日本原子力学会和文論文誌、Vol.9、No.1、pp.60-70 (2010)
- (10) (社)化学工学会編、「化学工学便覧 改訂 6 版」、丸善

# 国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m <sup>2</sup>
体積	立法メートル	m <sup>3</sup>
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s <sup>2</sup>
波数	毎メートル	m <sup>-1</sup>
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m <sup>2</sup>
比体積	立方メートル毎キログラム	m <sup>3</sup> /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m <sup>2</sup>
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 <sup>(a)</sup> , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m <sup>3</sup>
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m <sup>2</sup>
屈折率 <sup>(b)</sup>	(数字の) 1	1
比透磁率 <sup>(b)</sup>	(数字の) 1	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。  
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	他のSI単位による表し方
平面角	ラジアン <sup>(b)</sup>	rad	1 <sup>(b)</sup>
立体角	ステラジアン <sup>(b)</sup>	sr <sup>(c)</sup>	1 <sup>(b)</sup>
周波数	ヘルツ <sup>(d)</sup>	Hz	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m kg s <sup>-2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s
電荷, 電気量	クーロン	C	s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V
磁束	ウエーバ	Wb	Vs
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(e)</sup>	°C	K
光照射量	ルーメン	lm	cd sr <sup>(c)</sup>
放射線量	グレイ	Gy	J/kg
放射性核種の放射能 <sup>(f)</sup>	ベクレル <sup>(d)</sup>	Bq	s <sup>-1</sup>
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト <sup>(g)</sup>	Sv	J/kg
酸素活性化	カタール	kat	s <sup>-1</sup> mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。  
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。  
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。  
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。  
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。  
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。  
 (g) 単位シーベルト (PV.2002.70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位	
	名称	記号
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s
表面張力	ニュートンメートル	N m
角速度	ニュートン毎メートル	N/m
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s <sup>2</sup>
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m <sup>2</sup>
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>
電荷密度	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>
電表面電荷	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>
電束密度, 電気変位	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>
誘電率	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>
透磁率	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)
照射線量 (X線及びγ線)	ジュール毎キログラム	J/kg
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s
放射線強度	ワット毎ステラジアン	W/sr
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m <sup>2</sup> sr)
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m <sup>3</sup>

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 <sup>24</sup>	ヨタ	Y	10 <sup>1</sup>	デシ	d
10 <sup>21</sup>	ゼタ	Z	10 <sup>2</sup>	センチ	c
10 <sup>18</sup>	エクサ	E	10 <sup>3</sup>	ミリ	m
10 <sup>15</sup>	ペタ	P	10 <sup>6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>12</sup>	テラ	T	10 <sup>9</sup>	ナノ	n
10 <sup>9</sup>	ギガ	G	10 <sup>12</sup>	ピコ	p
10 <sup>6</sup>	メガ	M	10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>3</sup>	キロ	k	10 <sup>-18</sup>	アト	a
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h	10 <sup>-21</sup>	ゼプト	z
10 <sup>1</sup>	デカ	da	10 <sup>-24</sup>	ヨクト	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>
リットル	L, l	1 L=1 dm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>
トン	t	1 t=10 <sup>3</sup> kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 <sup>-19</sup> J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 <sup>-27</sup> kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 <sup>11</sup> m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 <sup>5</sup> Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 <sup>-10</sup> m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm <sup>2</sup> =(10 <sup>12</sup> cm) <sup>2</sup> =10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup>
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デジベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 <sup>-7</sup> J
ダイン	dyn	1 dyn=10 <sup>-5</sup> N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm <sup>-2</sup> =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> =10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm <sup>-2</sup> =10 <sup>4</sup> cd m <sup>-2</sup>
フオト	ph	1 ph=1 cd sr cm <sup>-2</sup> 10 <sup>4</sup> lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s <sup>-2</sup> =10 <sup>-2</sup> ms <sup>-2</sup>
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm <sup>2</sup> =10 <sup>-8</sup> Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> T
エルステッド <sup>(c)</sup>	Oe	1 Oe <sub>e</sub> =(10 <sup>3</sup> /4π) A m <sup>-1</sup>

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「△」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 <sup>10</sup> Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 <sup>-4</sup> C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 <sup>-2</sup> Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 <sup>-9</sup> T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 <sup>-15</sup> m
メートル系カラット		1 メートル系カラット=200 mg=2×10 <sup>-4</sup> kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
マイクロ	μ	1 μ=1 μm=10 <sup>-6</sup> m

