

再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での NO_xの化学挙動を考慮した Ru の移行挙動解析

Analysis of Behavior of Ru with Nitrogen Oxide Chemical Behavior in
Accident of Evaporation to Dryness by Boiling of Reprocessed High Level Liquid Waste

吉田 一雄 玉置 等史 桧山 美奈

Kazuo YOSHIDA, Hitoshi TAMAKI and Mina HIYAMA

安全研究・防災支援部門

安全研究センター

原子炉安全研究ディビジョン

Reactor Safety Research Division

Nuclear Safety Research Center

Sector of Nuclear Safety Research and Emergency Preparedness

August 2021

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは国立研究開発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。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課
〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 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.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).

Even if the results of this report (include data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, 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

再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での
NO_xの化学挙動を考慮した Ru の移行挙動解析

日本原子力研究開発機構 安全研究・防災支援部門 安全研究センター
原子炉安全研究ディビジョン

吉田 一雄、玉置 等史、桧山 美奈*

(2021年5月20日受理)

再処理施設の過酷事故の一つである高レベル放射性廃液貯槽の冷却機能喪失による蒸発乾固事故では、沸騰により廃液貯槽から発生する硝酸-水混合蒸気とともにルテニウム (Ru) の揮発性の化学種が放出される。このためリスク評価の観点からは、Ruの定量的な放出量の評価が重要な課題である。課題解決に向け当該施設での蒸気凝縮を伴う環境でのRuの移行挙動に係る小規模実験のデータ分析の結果から気液界面でのRuの物質移行係数の相関式を導出した。この相関式を用いて実規模の仮想的な再処理施設を対象に施設内でのRuの移行挙動の模擬を試行した。解析では、窒素酸化物の化学挙動を解析するSCHERNコードにこの相関式を組み込み、施設内の熱流動解析で得られた条件を境界条件としてRuの定量的な移行挙動を模擬し、その有効性を確認した。

Analysis of Behavior of Ru with Nitrogen Oxide Chemical Behavior in
Accident of Evaporation to Dryness by Boiling of Reprocessed High Level Liquid Waste

Kazuo YOSHIDA, Hitoshi TAMAKI and Mina HIYAMA*

Reactor Safety Research Division
Nuclear Safety Research Center
Sector of Nuclear Safety Research and Emergency Preparedness
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 20, 2021)

An accident of evaporation to dryness by boiling of high level liquid waste (HLLW) is postulated as one of the severe accidents caused by the loss of cooling function at a fuel reprocessing plant. In this case, volatile radioactive materials, such as ruthenium (Ru) are released from the tanks with water and nitric-acid mixed vapor into atmosphere. Accurate quantitative estimation of released Ru is one of the important issues for risk assessment of those facilities. To resolve this issue, an empirical correlation equation of Ru mass transfer coefficient across the vapor-liquid surface, which can be useful for quantitative simulation of Ru mitigating behavior, has been obtained from data analyses of small-scale experiments conducted to clarify gaseous Ru migrating behavior under steam-condensing condition. A simulation study has been also carried out with a hypothetical typical facility building successfully to demonstrate the feasibility of quantitative estimation of amount of Ru migrating in the facility using the obtained correlation equation implemented in SCHERN computer code which simulates chemical behaviors of nitrogen oxide based on the condition also simulated thermal-hydraulic computer code.

Keywords: Reprocessing Plant, High Level Liquid Waste, Accident of Evaporation to Dryness by Boiling, Ruthenium, Nitrogen Oxide, Chemical Reaction, Thermo-Hydraulic Behavior, SCHERN Code

* Frontier System Inc.

目次

1. 緒言	1
2. Ru の液相への移行に係る実験研究	3
2.1 Ru 気液接触実験	3
2.2 Ru 気相部移行実験	6
3. Ru 気相部移行実験での Ru 物質移動係数の分析	9
3.1 実験装置内の熱流動解析	9
3.2 Ru の物質移動係数の算出	9
4. Ru 物質移行係数関連式の導入に係る SCHERN の改良	12
4.1 凝縮を伴わない気液間の移行	12
4.2 Ru の移行のモデル	13
5. 実規模施設の解析	14
5.1 解析の手順	14
5.2 沸騰模擬ツールを用いた廃液貯槽の沸騰現象の解析	14
5.3 MELCOR を用いた施設内の熱流動解析	15
5.4 SCHERN を用いた施設内の化学挙動解析	20
6. 結言	23
参考文献	24
付録 変数定義	25

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental research of Ru migration into liquid phase	3
2.1 Experiment of Ru migration with gas-liquid contactor	3
2.2 Experiment of Ru migration in vapor phase to liquid	6
3. Analysis of Ru mass transfer coefficient of Ru migration experiment in vapor phase to liquid	9
3.1 Simulation of thermal-hydraulic behavior in experiment apparatus	9
3.2 Estimation of Ru mass transfer coefficient Ru	9
4. Model improvement of SCHERN	
with implementing Ru mass transfer coefficient correlation equation	12
4.1 Mass transfer model between vapor and liquid phase without condensation	12
4.2 Transfer model for Ru	13
5. Analysis of hypothetical typical reprocessing facility	14
5.1 Analysis procedure	14
5.2 Simulation of boiling behavior in high level waste tank with boiling simulation tool	14
5.3 Simulation of thermal-hydraulic behavior in facility building with MELCOR	15
5.4 Simulation of chemical behavior at each compartment with SCHERN	20
6. Conclusion	23
References	24
Appendix Definition of variables	25

1. 緒言

再処理施設で想定される重大事故の一つに高レベル廃液貯槽の蒸発乾固事故がある。高レベル廃液には、再処理で取り除かれた核分裂生成物の硝酸塩が含まれ、それらの崩壊熱で発熱するため常時冷却する必要がある。このため冷却機能が全喪失した状態が継続した場合、廃液が沸騰しいずれ乾固する。この過程において廃液中の放射性物質は、沸騰で発生する飛沫の形態、あるいは廃液の温度上昇に伴い発生する揮発性化学種として貯槽外に流出する¹⁾。ルテニウム (Ru) には揮発性化学種に変化する特徴があり、気体状に変化した放射性物質がそのまま移行すればフィルタでの捕集が困難となる。このためリスク評価上 Ru が特に重要である。

廃液から気相に移行する Ru は、気体状の RuO_4 であることが実験的に確認されている²⁾。Ru の気化が顕著となる廃液温度が約 120°C 以上となる段階では、貯槽内の気相部は硝酸一水の混合蒸気で満たされている。このような状況では Ru は RuO_4 の化学形を維持することが実験で示されており³⁾、 RuO_4 の化学形で貯槽から流出する。流出した Ru などの放射性物質を含む硝酸一水混合蒸気は、セルまたは建屋の壁等の構造物表面で凝縮し、その際に Ru は凝縮水に移行する。この現象は実験で確認されている³⁾。

一方、廃液の温度が 120°C を超えるところから硝酸塩の熱分解による脱硝反応で NO_x が発生する。セルまたは建屋の壁等の構造物表面で硝酸一水混合蒸気が凝縮する際、 NO_x が液相に移行することが想定される。液相に移行した NO_x は亜硝酸に変化する。この亜硝酸の還元作用により凝縮水に溶解した RuO_4 は、ニトロシルルテニウム ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$) に変化すると考えられる⁴⁾。

日本原子力研究開発機構（以下、機構という）では、再処理施設のリスク評価の精度向上に資するため、実験研究及びその成果を踏まえた解析的な研究を実施している。実験研究としては、複雑な挙動を伴う Ru の移行のメカニズムを解明するために Ru 気液接触実験⁴⁾及び Ru 気相部移行実験^{3),5)}が行われている。Ru 気液接触実験では、濡れ壁塔内を上昇する搬送気体（空気）に含まれる RuO_4 が、管壁内面を流下する水、硝酸水溶液または硝酸+亜硝酸混合水溶液の液膜に移行する Ru 量を測定している。Ru 気相部移行実験では、Ru を含む高温の硝酸及び水の混合蒸気 (150°C) を恒温槽内（雰囲気温度は 60°C) に直列に接続して設置された 11 個のガラス管（反応管という）内を流通させ各反応管に生じる凝縮水中の Ru 量が測定されている。

解析的な研究としては、当該事故時での Ru の移行挙動を含めた物理・化学的な複合現象を、解析コードを用いた熱流動解析及び化学反応のシミュレーションにより解析的に解明する方法の開発を進めている。既報⁶⁾では、原子炉施設のシビアアクシデント時の熱流動を解析する計算コード:MELCOR⁷⁾を用いた再処理施設内の熱流動挙動解析と、そこで得られる熱流動状態(温度、蒸気流量など)を境界条件として本事故事象に特化した化学挙動解析プログラム: SCHERN⁸⁾を用いた化学反応の解析を組み合わせることで化学反応を含めた現象の模擬が可能となることを示した。

MELCOR は、解析対象施設を複数の領域（コントロールボリューム）に分割してそれらを流路（フローパス）で連結し、コントロールボリューム内の質量及びエネルギーに対して、一点集中定数型近似モデルで表現し、コントロールボリューム間の圧力差、重力、流動抵抗、流体の慣性を考慮した運動方程式によって流体のコントロールボリューム間の移行量を計算する。原子炉施設を対象に開発されているため、硝酸の熱流動は模擬できない。

SCHERN は機構において開発した計算プログラムである。再処理施設の高レベル廃液の蒸発乾

固事故に特化して、硝酸－水混合蒸気、その凝縮水及びNO_xが存在する気相及び液相で構成される系において想定される化学反応を伴う多様な化学種の濃度変化を、化学反応速度を考慮した連立一次微分方程式の数値解として求める。

本報では、まず実験で得られた基礎的なデータを分析し Ru の事故時での施設内での移行挙動を模擬するため Ru の物質移動係数に基づく移行挙動解析モデルを提案する。次に SCHERN に Ru の移行挙動解析モデルを組み込み再処理施設内に停留する Ru 量の定量的な模擬を試行し、Ru の移行挙動の定量的評価の可能性を示す。

2章では、Ru の移行挙動に係る実験結果をレビューする。3章では Ru 気相部移行実験を対象に、MELCOR による装置内の熱流動解析結果を用いて気相部の Ru 濃度を求め、これを基に Ru の物質移動係数を算出する。さらに実験装置内の熱流動パラメータとの相関を分析し、Ru 物質移動係数相関式を導出する。次に4章では、3章で導出した相関式を SCHERN に組み込み、仮想的な実規模施設内での Ru 移行挙動の定量的な解析を試行した結果を示す。SCHERN への Ru 物質移動係数相関式の組み込みに併せて気液界面での化学種の分子拡散による移動のモデルを導入している。その概要を4章に示す。5章での SCHERN の解析の境界条件となる施設内の熱流動解析は既報⁶⁾においても実施したが、熱流動解析の入力である貯槽から流出する硝酸－水混合蒸気の解析結果のその後の見直しを受けて再度解析を実施している。

2. Ru の液相への移行に係る実験研究

2.1 Ru 気液接触実験

(1) 実験の概要

文献 4) には、Ru 気液接触実験として円筒状のガラス管（内径：0.0264 m、長さ：0.17 m）の内面を吸収液として硝酸及び亜硝酸を含む溶液を流下（供給速度：0.2 L/min）（いわゆる濡れ壁塔）させ、空気を搬送気体として RuO₄ を上向きに流通させて、吸収液に移行した Ru を測定した実験が示されている。吸収液に移行せずに濡れ壁塔から搬送気体とともに流出した Ru は、ガス吸収ビンで全量回収したとしている。

(2) 実験条件

表 2.1 に 15 ケースの実験でのパラメータ⁴⁾を示す。文献 4) によれば実験ケースは、Ru 物質移動の温度依存性を確認するケース（Run1～7、14、15）及び、Ru の液相への移行挙動と吸収液中の HNO₂ 濃度との相関性を確認するケース（Run5、Run8～14）に分けられている。

表 2.1 Ru の移行に係る気液接触試験での実験パラメータ⁴⁾

実験 No.	温度 (°C)	HNO ₃ 濃度 (mmol/L)	HNO ₂ 濃度 (mmol/L)
1	10	0	0
2	30	0	0
3	50	0	0
4	10	100	0
5	30	100	0
6	50	100	0
7	10	100	50
8	30	100	0.05
9	30	100	0.10
10	30	100	0.50
11	30	100	1
12	30	100	5
13	30	100	10
14	30	100	50
15	50	100	50

(3) 実験結果

表 2.2 及び表 2.3 に実験での測定結果とそれに基づく分析結果を合わせて示す。温度依存性を確認するケースの測定値を表 2.2A、吸収液中の HNO₂ 濃度への相関性を確認するケースの結果を表 2.3A に示す。実験では濡れ壁塔を流れ出た吸収液はリザーバーに貯留されるが、Ru の一部が再揮発したと思われる現象が確認されたため、供給 Ru 量からガス吸収ビンで捕集された Ru 量を差し引いた値を吸収液に移行した Ru 量としてデータ整理されている。

表 2.2 気液接触試験での Ru 移行の温度依存性

表 2.2A 測定データ 4)

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 14	Run 15	
	H ₂ O		HNO ₃ (0.1mol/L)							HNO ₃ (0.1mol/L)+HNO ₂ (0.05mol/L)
実験温度	10	30	50	10	30	50	10	30	50	
Ru 供給量	1.05E-04	9.80E-05	9.35E-05	1.01E-04	9.57E-05	9.25E-05	9.71E-05	9.35E-05	9.15E-05	
Ru 供給速度	7.01E-06	6.53E-06	6.23E-06	6.74E-06	6.38E-06	6.17E-06	6.47E-06	6.23E-06	6.10E-06	
Ru 供給濃度	1.37E-02	1.18E-02	1.06E-02	1.31E-02	1.15E-02	1.05E-02	1.26E-02	1.12E-02	1.04E-02	
Ru 移行量	8.46E-06	1.05E-05	8.64E-06	7.87E-06	9.76E-06	1.04E-05	4.22E-06	1.23E-07	1.46E-07	
Ru 移行割合	8.1	10.8	9.2	7.8	10.2	11.3	4.3	0.1	0.2	
Ru 吸収量	9.66E-05	8.74E-05	8.49E-05	9.32E-05	8.60E-05	8.21E-05	9.29E-05	9.34E-05	9.14E-05	
Ru 吸収割合	91.9	89.2	90.8	92.2	89.8	88.7	95.7	99.9	99.8	
Ru 吸収速度	6.44E-06	5.83E-06	5.66E-06	6.21E-06	5.73E-06	5.47E-06	6.19E-06	6.23E-06	6.09E-06	
Ru物質移動係数	4.57E-04	4.13E-04	4.01E-04	4.41E-04	4.07E-04	3.88E-04	4.39E-04	4.42E-04	4.32E-04	

表 2.2B 分析データ

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 14	Run 15	
	H ₂ O		HNO ₃ (0.1mol/L)							HNO ₃ (0.1mol/L)+HNO ₂ (0.05mol/L)
実験温度	10	30	50	10	30	50	10	30	50	
Ru 気相濃度(平均)	6.30E-03	5.26E-03	4.81E-03	6.04E-03	5.16E-03	4.66E-03	6.03E-03	5.59E-03	5.19E-03	
物質移行係数(平均)	7.26E-02	7.85E-02	8.33E-02	7.30E-02	7.88E-02	8.33E-02	7.28E-02	7.90E-02	8.32E-02	
物質移行係数(平均)	1.21E-03	1.31E-03	1.39E-03	1.22E-03	1.31E-03	1.39E-03	1.21E-03	1.32E-03	1.39E-03	

表 2.3 気液接触試験での Ru 移行の亜硝酸濃度への依存性

表 2.3A 測定データ 4)

	Run 5*1	Run 8	Run 9	Run 10	Run 11	Run 12	Run 13	Run 14*1
吸収液中HNO ₂ 濃度	0	0.05	0.1	0.5	1	5	10	50
Ru 供給量	1.11E-04	1.08E-04	1.03E-04	9.84E-05	9.26E-05	8.68E-05	8.15E-05	7.61E-05
Ru 供給速度	7.60E-06	7.23E-06	6.86E-06	6.56E-06	6.17E-06	5.79E-06	5.43E-06	5.08E-06
Ru 供給濃度	1.369E-02	1.302E-02	1.235E-02	1.182E-02	1.112E-02	1.043E-02	9.787E-03	9.145E-03
Ru 移行量	1.07E-05	7.84E-06	5.92E-06	6.48E-06	1.88E-06	8.52E-08	4.19E-08	1.81E-08
Ru 移行割合	9.4	7.2	5.8	6.6	2	0.1	0.1	0
Ru 吸収量	1.03E-04	1.01E-04	9.69E-05	9.19E-05	9.07E-05	8.67E-05	8.14E-05	7.61E-05
Ru 吸収割合	90.6	92.8	94.2	93.4	98	99.9	99.9	100
Ru 吸収速度	6.89E-06	6.71E-06	6.46E-06	6.13E-06	6.05E-06	5.78E-06	5.43E-06	5.07E-06
Ru物質移動係数	4.89E-04	4.76E-04	4.58E-04	4.35E-04	4.29E-04	4.10E-04	3.85E-04	3.60E-04

表 2.3B 分析データ

	Run 5*1	Run 8	Run 9	Run 10	Run 11	Run 12	Run 13	Run 14*1
吸収液中HNO ₂ 濃度	0	0.05	0.1	0.5	1	5	10	50
Ru 気相濃度(平均)	6.20E-03	6.04E-03	5.82E-03	5.52E-03	5.45E-03	5.21E-03	4.89E-03	4.57E-03
物質移行係数(平均)	7.89E-02	7.88E-02	7.87E-02	7.88E-02	7.87E-02	7.87E-02	7.88E-02	7.87E-02
物質移行係数(平均)	1.31E-03	1.31E-03	1.31E-03	1.31E-03	1.31E-03	1.31E-03	1.31E-03	1.31E-03

*1 再試験

(4) Ru の物質移動係数の分析

表 2.2A 及び表 2.3A で示すようにそれぞれの実験では、濡れ壁塔で全量に近い Ru が吸収されていることから、本報では、濡れ壁塔出口での Ru 濃度を求め、供給 Ru 濃度との相加平均値を濡れ壁塔内の Ru 平均濃度として Ru の物質移動係数 [m/s] を求めた。

表 2.2B に示すようにいずれの溶液でも、その温度が高くなると Ru 物質移動係数は大きくなる傾向があり、図 2.1 に示すように温度の逆数に比例する関係がある。同一の溶液温度で溶液の種類が異なるケースでは、Ru 物質移動係数の値はほぼ同じであり、溶液の種類への依存性は確認されていない。

表 2.3 に示す溶液中の亜硝酸濃度を変化させたケースでは、表 2.3B に示す分析結果に示すように溶液中の HNO₂ 濃度が比較的低い領域 (0.01 mol/L 以下) では、Ru 物質移動係数の HNO₂ 濃度への依存性は見られない結果となっている。このことから HNO₂ 濃度が 0.01 mol/L 以下では、HNO₂ 濃度に依存しない物理的な吸収による移行が主と考えられる。

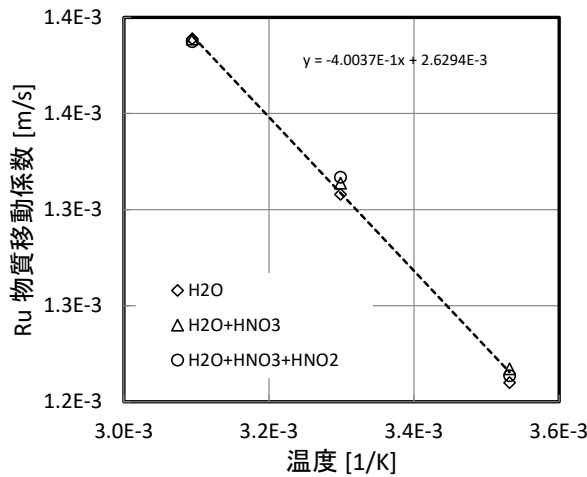


図 2.1 Ru 物質移動係数の温度依存性

2.2 Ru 気相部移行実験

(1) 実験の概要

文献 3) 及び 5) によれば、実験では 150°C に加熱した一定組成の混合蒸気に RuO₄ を一定の比率で混合した気体を、同温の乾燥空気を搬送気体として、ガラス製の複数の反応管で構成される全長 2 m の凝縮部を通過させ凝縮水への Ru の移行量を測定する実験が行われている。一連の実験では凝縮部の外側は 60 °C に保持され、各反応管内部で蒸気が凝縮する。実験終了後に各反応管に停留する凝縮水を採取し、その体積、HNO₃ 濃度、含まれる Ru の濃度を測定している。反応管で凝縮せずに流出した蒸気は、反応管の下流に設置されたガラスフィルタ、コンデンサ及びガス吸収瓶で回収され、実験終了後に HNO₃ 濃度、Ru 濃度を測定したとしている。

(2) 実験装置

図 2.2 に Ru を含む混合蒸気を通過させて凝縮させる凝縮部の概念図⁹⁾を示す。凝縮部は、内径 0.1 m、長さ 0.2 m のガラス製の 9 個の反応管及び、同径の長さ 0.1 m の釣鐘状のガラス製の出入り口部で構成される。各反応管の出入り口の内径は 0.085 m と狭まっており、横置き状態で各反応管に凝縮水が停留する構造になっている。

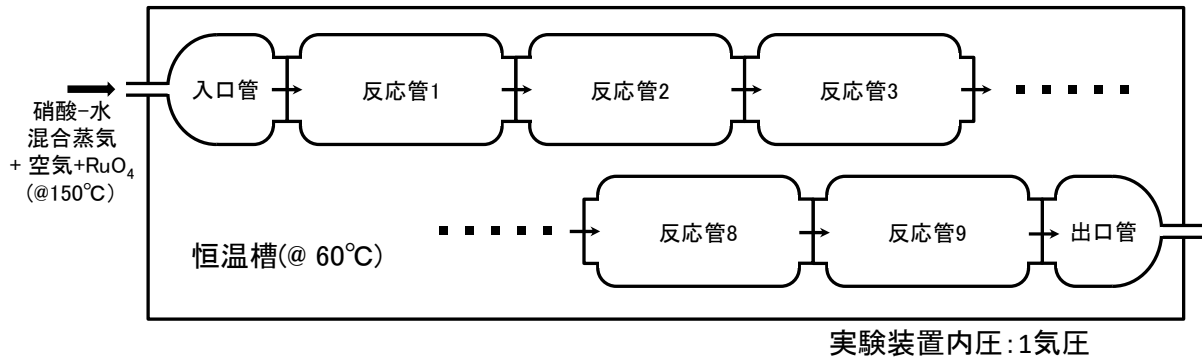


図 2.2 Ru 気相部移行実験装置の主要部分の構成
(参考文献9) から転載)

(3) 実験条件

表 2.4 に各実験の実験時間、Ru 供給速度、実験終了後の配管部全体での凝縮水及び Ru 量を示す。各実験名は文献 3) 及び 5) における記載名で参照する。各実験ケースでは、表 2.4 に示すように反応管に流入させる Ru、硝酸及び水のモル比を変化させている。具体的には、実験ごとに異なる濃度の硝酸水溶液を 250°C 以上に加熱した蒸発缶に滴下し加熱気化、または硝酸をミスト化したのち加熱気化し、硝酸及び水の混合蒸気を掃気用の空気とともに反応管に供給する。掃気用空気の注入量は各実験で共通で 0.3 NL/min である。

表 2.4 Ru 気相部移行実験での Ru、硝酸及び水の注入条件^{3), 5)}

実験番号	CLPF1	CLPF2	CLPF3	CLPF4	CLPF5	CLPF6
Ru [mol/min]	1.54×10^{-6}	2.21×10^{-6}	1.42×10^{-6}	1.58×10^{-6}	2.24×10^{-6}	1.65×10^{-6}
HNO ₃ [mol/min]	1.60×10^{-4}	1.62×10^{-4}	1.61×10^{-4}	7.19×10^{-4}	4.55×10^{-2}	3.20×10^{-3}
H ₂ O [mol/min]	7.94×10^{-4}	3.59×10^{-4}	1.60×10^{-2}	3.58×10^{-3}	2.88×10^{-2}	1.59×10^{-2}
実験番号	CLPF7	CLPF8	CLPF9	CLPF10	CLPF11	CLPF12
Ru [mol/min]	1.88×10^{-6}	5.45×10^{-6}	1.88×10^{-6}	3.44×10^{-6}	5.83×10^{-6}	5.83×10^{-6}
HNO ₃ [mol/min]	3.19×10^{-4}	3.19×10^{-4}	6.39×10^{-2}	3.40×10^{-4}	6.36×10^{-4}	5.88×10^{-4}
H ₂ O [mol/min]	1.19×10^{-3}	1.59×10^{-3}	3.18×10^{-1}	1.69×10^{-3}	3.17×10^{-3}	2.93×10^{-3}

(4) 実験結果

文献 3) では、CLPF1、CLPF7 及び CLPF8 の実験条件で想定される飽和温度は、反応管の外部の冷却温度に近接しているため蒸気凝縮が発生しないか、または凝縮液量が少ないと考えられるとしている。また CLPF2 では、供給蒸気量と回収凝縮液には大きな差異があったとしている。CLPF9 は供給硝酸蒸気が極端に大きい。CLPF10 では、反応管 2 の凝縮液量が前後の反応管に比して不自然に少ない。このためこれらのケースを以後の解析対象から除外した。分析対象とする実験ケースの主要な測定結果を表 2.5 に示す。

表 2.5 Ru 気相部移行試験結果 ^{3), 5)}

実験 No.	実験時間 [min]	Ru 供給速度 [mol/min]	Ru 全供給量 [mol]	配管内 Ru 量 [mol]	硝酸蒸気供給量 [L/min]	Ru 初期濃度 [mol/L]
CLPF3	60	1.42×10^{-6}	8.52×10^{-5}	7.22×10^{-5}	0.882	1.61×10^{-6}
CLPF4	120	1.57×10^{-6}	1.88×10^{-4}	1.45×10^{-4}	0.515	3.05×10^{-6}
CLPF5	120	2.24×10^{-6}	2.69×10^{-4}	2.57×10^{-4}	0.913	2.45×10^{-6}
CLPF6	30	1.65×10^{-6}	4.95×10^{-5}	4.86×10^{-5}	1.003	1.65×10^{-6}
CLPF11	120	5.83×10^{-6}	7.00×10^{-4}	6.73×10^{-4}	0.498	1.17×10^{-5}
CLPF12	120	5.83×10^{-6}	7.00×10^{-4}	6.40×10^{-4}	0.490	1.19×10^{-5}

3. Ru 気相部移行実験での Ru 物質移動係数の分析

3.1 実験装置内の熱流動解析

実験装置内の Ru 物質移動係数を分析するには、条件として実験装置内の蒸気温度、流量、凝縮水量、気相部に存在するミスト量の時間的な変化等の熱流動状態が必要となる。これらの条件は多くは測定不能であるため計算コードを用いた熱流動解析により解析的に求める必要がある。図 2.2 に示す実験体系をモデル化し各反応管内の実験中の熱流動状態を模擬し、その結果を基に Ru の物質移動係数を算出する。解析には MELCOR を用いる。解析では、各反応管を個々のコントロールボリュームでモデル化し、実験で注入する硝酸-水混合蒸気流量、温度等を境界条件として各反応管の温度、凝縮水量、蒸気流量を得る。ガラス壁面を介しての徐熱量は反応管内の最終水量に合うようするための境界条件として調整している。本報では文献 3) に記載の熱流動解析の結果を参照する。解析結果の一例として CLPF5 の結果を図 3.1 に示す。分析での図中の情報の使い方については次節で示す。

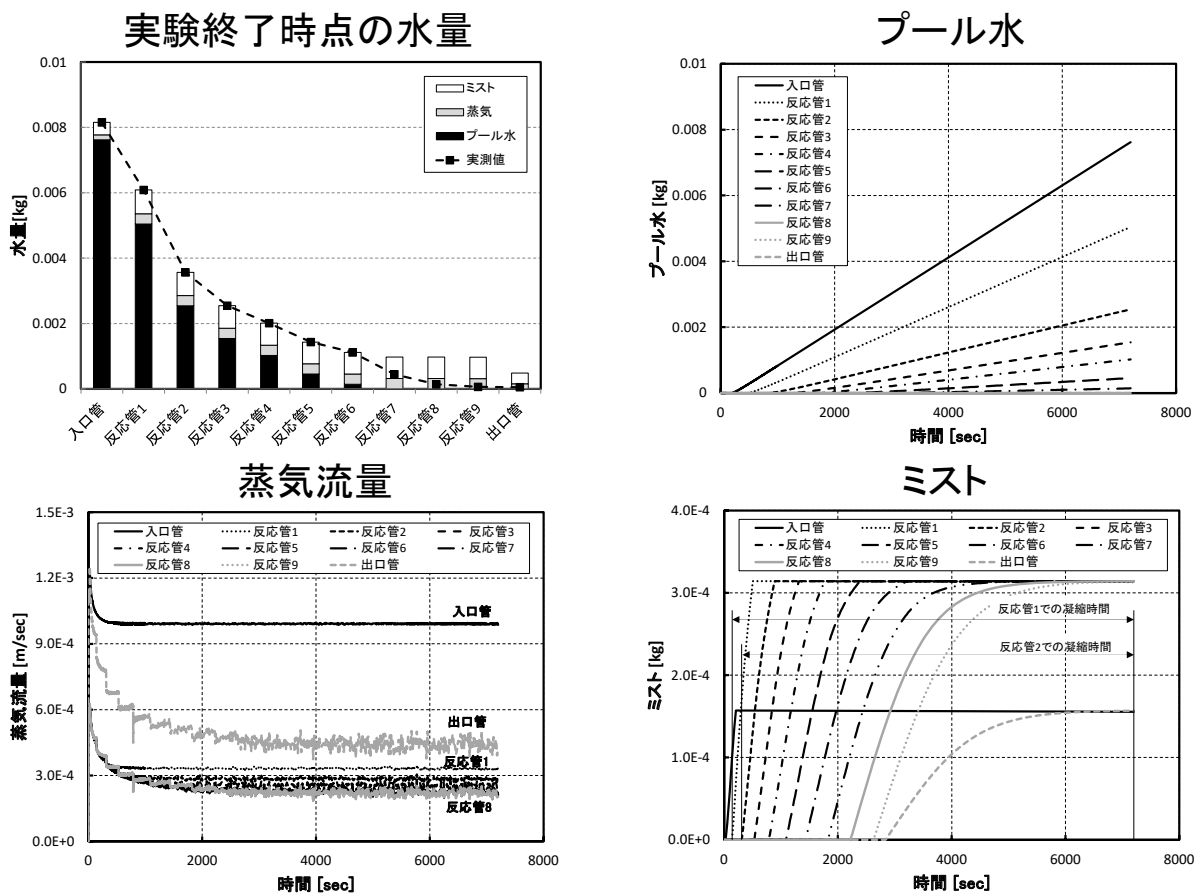


図 3.1 Ru 気相部移行実験の熱流動解析の例 (CLPF5)

(参考文献 3)から転載)

3.2 Ru の物質移動係数の算出

(1) Ru 気相部濃度の分析手順

Ru 気相部移行実験での各反応管内での Ru 物質移動係数は、気相部の Ru 濃度及び液相への Ru 移行速度から求める。これらの値を得るには実験装置内での蒸気体積流量、凝縮継続時間及び実験終了時点のミストを含む凝縮水量の熱流動状態が必要となる。具体的には、図 3.1 に示す各反応管内の個々の状態量から次のように算出される。凝縮継続時間内に個々の反応管を通過する蒸気体積: V_{stm} [L] は、熱

流動解析で求められる反応管内の蒸気流速 [m/s] に流路面積 [m²] 及び凝縮継続時間を乗じた値である。凝縮継続時間： t_{cond} [s] は、ミスト発生時刻を凝縮開始時刻とすることで求まる。実験終了時点の凝縮水量： V_{cond} [m³] はプール水量とミスト量の和として求まる。

個々の実験ケースでの各反応管内での Ru の物質移動係数 [m/s] は、凝縮水への Ru 移行速度 [mol/s] を反応管内の気相部での Ru 濃度 [mol/L] 及び反応管内面積 [m²] (反応管内面は凝縮水で全面結露していると仮定する) で除して求める。Ru の入口、出口管を含む反応管に流入する Ru 量： M_{in} [mol] から各反応管内の凝縮液中に移行する Ru 量： M_{cond} [mol] を差し引いた量： M_{out} [mol] が下流側の次の反応管の流入量になる。Ru 出口濃度： C_{out} [mol/L] は、凝縮継続時間 t_{cond} (実験時間－凝縮開始時刻) に反応管内を通過する蒸気体積： V_{stm} [L] で除した値として(3.1)式で求める。

$$C_{\text{out}} = (M_{\text{in}} - M_{\text{cond}}) / V_{\text{stm}} \tag{3.1}$$

当該反応管内の気相部の Ru 濃度は、入口及び出口濃度の相加平均とする。

(2) 凝縮水への Ru の移行に係る物質移動係数

本章において分析の対象とする Ru 気相部移行実験では、Ru は気相部の蒸気の凝縮に伴い凝縮水へ移行すると考えられる。このことから Ru 物質移動係数は、凝縮水発生速度： v_{cond} [m³/s] (= $V_{\text{cond}}/t_{\text{cond}}$) との間に相関性があると判断される。相関式は大きさの異なる空間での凝縮水への移行現象にも適用できるように凝縮が発生する壁面及び凝縮水液面での単位面積当たりの凝縮水発生速度： $Vd_{\text{cond-pa}}$ (単位は、[m³/s]/m²]から[m/s]となる) で整理する。図 3.2 に分析対象とする気相部移行実験の各ケースでの Ru 物質移動係数及び単位面積当たりの凝縮水発生速度の関係を示す。

グラフからすべてのケースで両者の関係は同じ傾向を示している。表 2.5 に示すように CLPF5 を基準にして硝酸供給速度を比較すると、CLPF4、CLPF11 及び CLPF12 は少なく、CLPF3 はほぼ同じ、CLPF6 はやや多い。この傾向が各ケースのデータ点の位置関係に見て取れる。表 2.5 に示す供給体積流量を比較すると、CLPF3 は CLPF5 とほぼ同じであるのに対して、供給体積流量が少ないグループは左側に、供給量が多い CLPF6 は右側に位置している。このことから同じ凝縮水発生速度に対して、CLPF4、CLPF11 及び CLPF12 は Ru 物質移動係数が大きく、CLPF6 では小さい。このことから蒸気体積流量 [L/s] が緩やかなほど Ru の液相への移行が促進されることを示している。

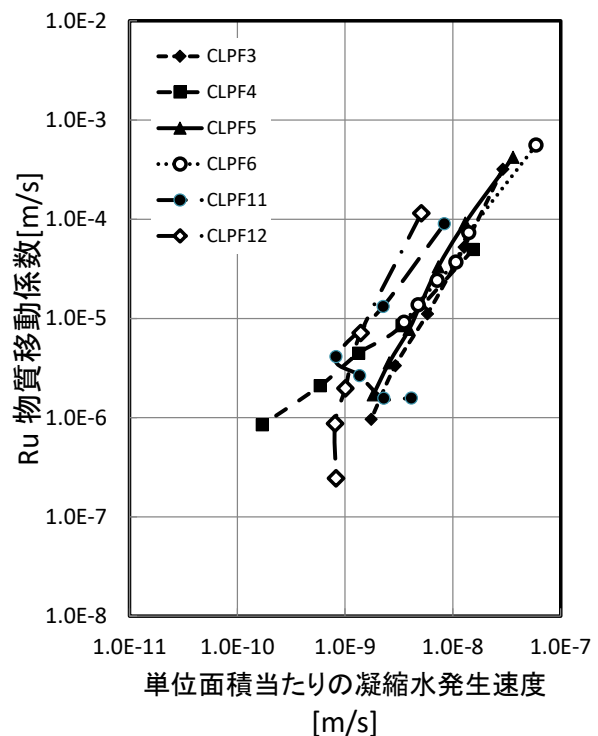


図 3.2 気相部移行実験での Ru 物質移動係数及び単位面積当たりの凝縮水発生速度との関係

(3) Ru 物質移動係数の相関式の導出

図 3.2 に示す CLPF5 以外のケースのデータ点に適切な補正係数を乗ずることで CLPF5 の曲線近傍に移動すると図 3.3 に示すように単位面積当たりの凝縮水発生速度と Ru 物質移動係数には図中に破線で示すような直線的な相関がある。一方、前節で示したように Ru 物質移動係数は流入蒸気体積流量との間に相関がある。そこで、補正係数として単位体積当たりの流入蒸気体積流量を CLPF5 での値で正規化した値を横軸にすると補正係数との間に図 3.4 に示す関係がある。CLPF4、CLPF11 及び CLPF12 は、ほぼ同様の条件での実験であるが、CLPF4 は CLPF11 及び CLPF12 に比べ凝縮水が多い傾向があるため図 3.3 において近似式を求める際には除外した。図 3.3 及び図 3.4 より Ru 物質移動係数： Mtc_{Ru} [m/s] は、単位面積当たりの凝縮水発生速度： $Vd_{cond-pa}$ [m/s]及び単位体積当たりの流入蒸気体積流量： Fv_{stm-pv} (単位は、[(m³/s)/m³]から [1/s]となる) を用いて(3.2)式で表される。

$$Mtc_{Ru} = 7.333 \times 10^9 \times (Vd_{cond-pa})^{1.788} \times (Fv_{stm-pv} / 2.154 \times 10^{-3})^{-3.233} \quad (3.2)$$

(2)式は、物理的な吸収を表すと考える。また、(2)式で表される相関式の実規模施設への適用可能性については 5.3 (4) で考察する。

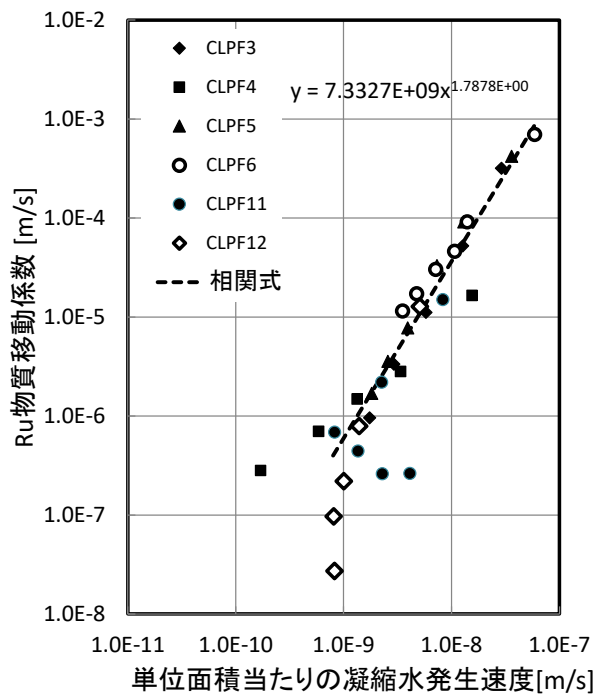


図 3.3 補正した Ru 物質移動係数及び単位面積当たりの凝縮水発生速度との関係

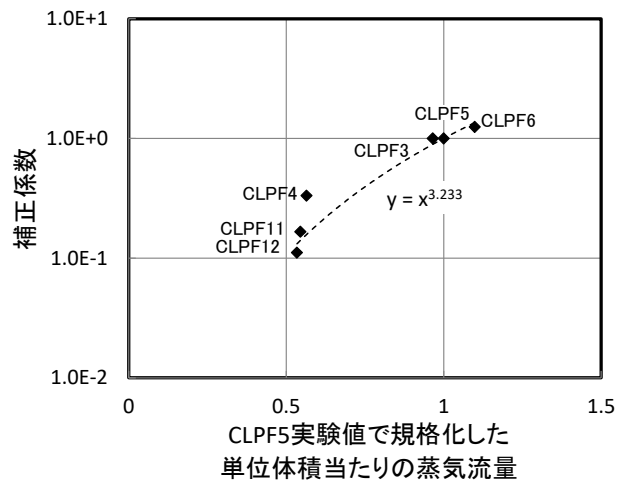


図 3.4 CLPF5 実験値で規格化した単位体積当たりの蒸気流量と補正係数の関係

4. Ru 物質移行係数相関式の導入に係る SCHERN の改良

4.1 凝縮を伴わない気液間の移行

高レベル廃液の蒸発乾固事故では、乾固前後で気液間の物質移動のメカニズムは異なると考えられる。乾固前では、貯槽から流出する蒸気は施設内で凝縮する。そこでは2章で示した実験で観測されたように気相中の気体状物質は蒸気の凝縮に伴い液相に移行すると考えられる。これに対して乾固後では、蒸気の発生はないのでプール水表面での分子の拡散による移動のみになると考えられる。そこで SCHERN では、乾固前での気相から液相への化学種の移行は、ミスト及び壁面液膜において瞬時に平衡状態となる溶解に抛ると仮定する。乾固後では、個々の化学種の液相への物質移動係数（溶解速度）が必要となる。物質の拡散に関する基本法則である Fick の法則に従う移行を仮定する。

分子拡散による移行のモデル化において Whiteman の薄膜理論¹⁸⁾による気液界面での物質の移動を考える。気液界面における化学物質の移動を分子拡散と捉えると化学種の移動量束： N [kmol/m²s] は、 C ：濃度 [kmol/m³]及び k ：質量移動係数 [m/s]を用いて(4.1)式で表される。

$$N = k\Delta C \quad (4.1)$$

ここで、**図 4.1** に示す気相液相の界面を考える。気相境界層及び液相境界層での物質移動量束： N_{sg} 及び N_{saq} は、濃度差及び物質移動係数を用いて(4.2)及び(4.3)式で表される。ここで添え字 g 、 sg 、 saq 及び aq 及びはそれぞれ気相中、気相界面、液相界面及び液相中を表す。

$$N_{sg} = k_g (C_{sg} - C_g) \quad (4.2)$$

$$N_{saq} = k_{aq} (C_{aq} - C_{saq}) \quad (4.3)$$

気液界面では平衡状態にあると仮定すれば C_{sg} と C_{saq} の間にはヘンリーの法則が成立し、これら2つの濃度には (4.4) 式で示す関係が成り立つ。ここで、 K_{gaq} はヘンリー定数から求まる値である。

$$C_{saq} = K_{gaq} C_{sg} \quad (4.4)$$

各境界層での化学種の移動量束は等しいため、(4.2)及び(4.3)式の左辺を N とし、 C_{saq} 及び C_{sg} について変形し(4.4)式に代入すると、 N についての(4.5)式が得られる。

$$N = \frac{C_{aq} - C_g K_{gaq}}{1/k_{aq} + K_{gaq}/k_g} \quad (4.5)$$

文献 19)では気相及び液相中の物質の拡散係数は、それぞれ概ね 10^{-5} [m²/s]、 10^{-9} [m²/s]程度の値が示されている。本解析では、気相境界層及び液相境界層厚さを、それぞれ 10^{-2} [m]、 10^{-5} [m]と仮定し、SCHERN で扱うすべて化学種の k_g 及び k_{aq} を、それぞれ 10^{-3} [m/s]、 10^{-4} [m/s]としている。

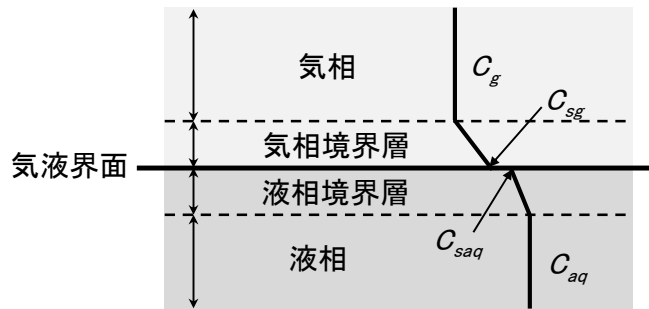


図 4.1 気液界面におけるモデル

4.2 Ru の移行のモデル

施設内での蒸気の凝縮を伴う乾固前の期間では、Ru は 3 章で求めた(3.2)式の相関式で求まる物質移動係数に従い、区画内の濡れた壁面及びプール水面から液相に移行すると仮定する。2 章で示した気液接触試験では、濡れ壁塔を流れ出しリザーバーに貯留される吸収液から、Ru の一部が再揮発したと思われる現象が確認されたとしていることから乾固後では蒸気凝縮がないので上述の分子拡散による移行モデルに従い移行すると考えられるが、液相中での Ru の亜硝酸との化学変化については解明すべき点が多いことから、本報の解析では考慮していないため、乾固後は気液間の移行は生じない取り扱いとしている。

5. 実規模施設の解析

5.1 解析の手順

実規模施設の蒸発乾固事故時での Ru の施設内での移行挙動解析は、次の手順で行う。

ステップ1：沸騰模擬ツール¹⁰⁾を用いた廃液貯槽の沸騰現象の解析

主要な解析項目は、沸騰時の廃液の温度上昇、沸騰に伴う硝酸及び水の蒸気発生量、沸騰晩期から乾固時に発生する NO_x 量、Ru 量である。

ステップ2：MELCOR を用いた施設内の熱流動解析

ステップ1 で求めた廃液貯槽から流出する硝酸及び水の蒸気発生量、温度を境界条件として、硝酸－水混合蒸気が設内の移行経路の沿って流れるときのセル等の区画内の温度、蒸気、ミスト量及び凝縮液量を解析する。

ステップ3：SCHERN を用いた施設内の化学挙動解析

ステップ1 で求めた廃液貯槽から流出する硝酸及び水の蒸気発生量、温度、沸騰晩期から乾固時に発生する NO_x、O₂ 量、Ru 量、ステップ2 で求めた各区画内の凝縮液量、温度、蒸気流速を境界条件として、蒸気の移動経路に沿って施設内の各区画の気液各相の NO_x、硝酸、亜硝酸、水、Ru の濃度を解析する。蒸気の流れの上流から下流に向け区画ごとに逐次的に解析する。

5.2 沸騰模擬ツールを用いた廃液貯槽の沸騰現象の解析

(1) 貯槽からの流出蒸気量、蒸気温度及び Ru 量

貯槽からの流出蒸気量、蒸気温度及び Ru 発生速度は、沸騰模擬ツールを用いて解析した。廃液の乾固後の温度上昇は文献 11) の解析結果を参照した。沸騰模擬ツールの解析では、発熱が 5 W/L の廃液 120 m³ を内包する 1 基の貯槽の冷却機能喪失を仮定した。図 5.1 に硝酸及び水蒸気の各流量、蒸気温度及び RuO₄ 発生速度を示す。沸騰模擬ツールでは蒸気温度は廃液温度に等しいと仮定している。既報⁶⁾ で示した同様の解析では、110 時間以降に蒸気流量に上下の変動がみられた。その後実施した再解析では、タイムステップを細かくすることで模擬結果の十分な収束を確認でき、これにより流量の上下動も解消した。

また、前回の解析では廃液温度が 160°C 前後で蒸気発生がゼロになったが、再解析では 160°C 以上でも僅かな蒸気の発生が継続する結果となった。そこで本報では当該事故での乾固と判断する 160°C¹⁾ を目安にし、約 110 時間後 (4.58 日後) を廃液の乾固とした。

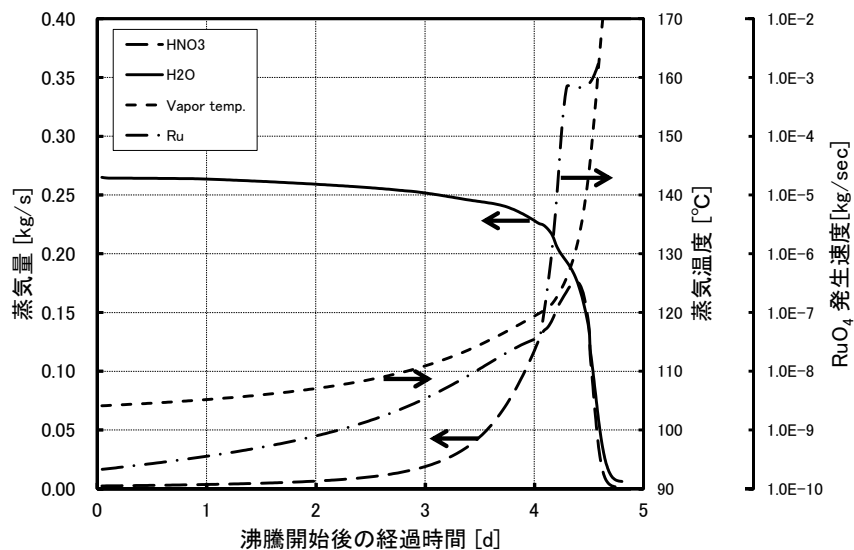


図 5.1 廃液貯槽からの流出硝酸－水混合蒸気流量、温度及び RuO₄ 発生速度

(2) NO_x 及び O₂ の発生速度

文献 6) では、高レベル廃液の模擬溶液（以下、模擬廃液という）を加熱し NO_x の発生速度を測定した結果を基にした昇温速度 [K/s] と単位液量当たりの NO_x 発生速度 [mol/L s] との相関を分析している。複数の測定実験において NO_x の発生が比較的穏やかな 100~200°C の温度域のデータ点の相乗平均値には、ほぼ線型な相関があるとして、NO_x 発生速度の相関式が示されている。本報でもこの相関式を用いた。

5.3 MELCOR を用いた施設内の熱流動解析

(1) 解析モデル

MELCOR を用いた施設内の熱流動解析は、既報⁶⁾において示しているが、本報では解析の入力条件である貯槽からの硝酸－水混合蒸気の流量等の見直しを受け再度解析している。ここではその概要を示す。本報で想定する事故シナリオでは、次のような蒸気の流れを想定する。高レベル廃液貯槽内の廃液の沸騰及び熱分解による脱硝反応に伴い発生する気体（水蒸気、硝酸蒸気あるいは NO_x ガス）とともに貯槽から放出される放射性物質は、発生蒸気量が多いため廃ガス処理系内の圧力が上昇し貯槽の圧力上昇を防止する目的で設置される廃ガスシールポットから廃ガス処理セル内に流出する場合を想定した¹²⁾。一般的には、セルに流出した放射性物質を含む気体は、セル排気系から排気筒放出されるか、またはセルから建屋内へ逆流し建屋排気系を経由し排気筒から放出される。この施設内での蒸気の流れを解析するために本報では、文献 13) で用いたモデルを用いている。図 5.2 に MELCOR の建屋内の区画を表す分割モデルを示す。解析の入力である貯槽、廃ガス処理セル及び廃ガス処理セルに近接する建屋区画（放射性配管分岐セル）の容積、壁表面積は文献 14) に掲載された施設の平面図及び立面図から推定した。それ以外の区画は、概略値を設定した。放射性配管分岐セルは、図 5.3 に示すように容積、コンクリート壁面が広いので、発生蒸気の移行可能な経路を考慮して 4 区画でモデル化した。

実規模施設での解析では、熱吸収源であるコンクリート壁での凝縮水の発生が重要である。廃ガス処理セル、放射性配管分岐セルでは図面から測った壁厚をできるだけ忠実に再現したが、それ以外の壁面の厚さは 2m を仮定した。コンクリート壁（天井を含む）は、図 5.4 に示すように厚さ方向に 5 分割し、温度勾配を模擬できるようにモデル化した。温度解析に必要な物性値は MELCOR 内蔵の値を用いた。全電源喪失による冷却機能喪失を想定するので、換気系の停止を仮定する。これにより事故時の建屋内への新たな空気の流入はないとする。

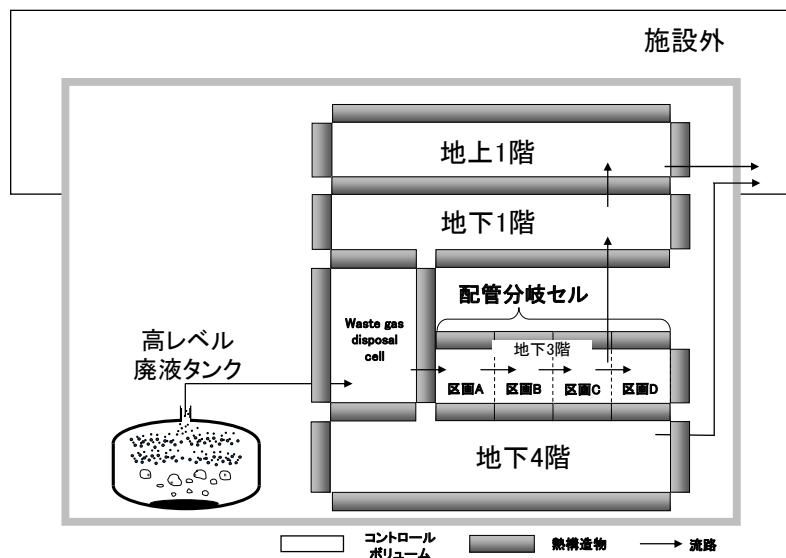


図 5.2 仮想的な実規模施設の分割図（参考文献 13）から改変して転載）

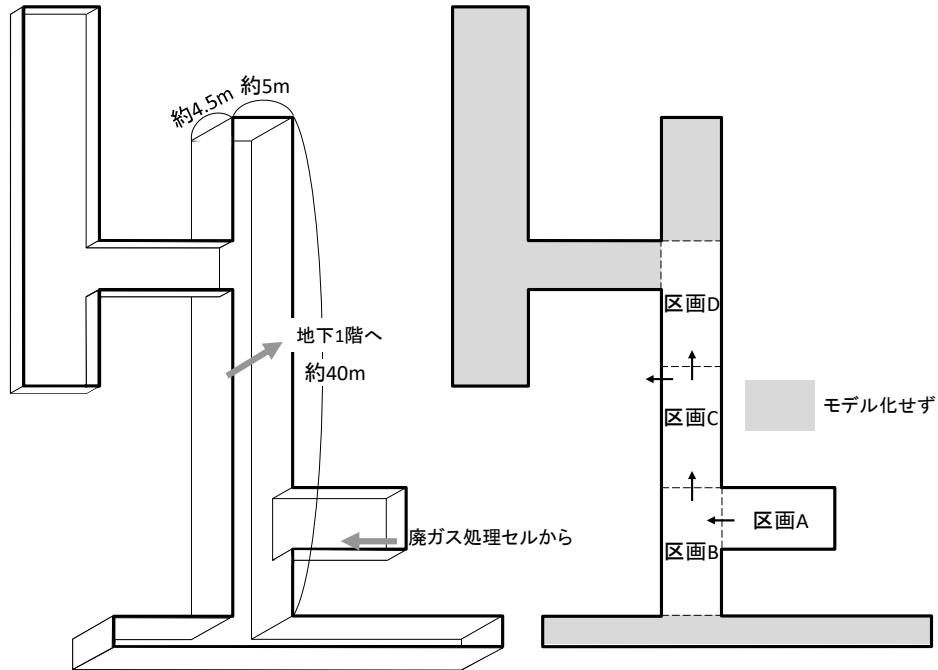


図 5.3 放射性配管分岐セルのコントロールボリューム分割
(参考文献 13) から改変して転載

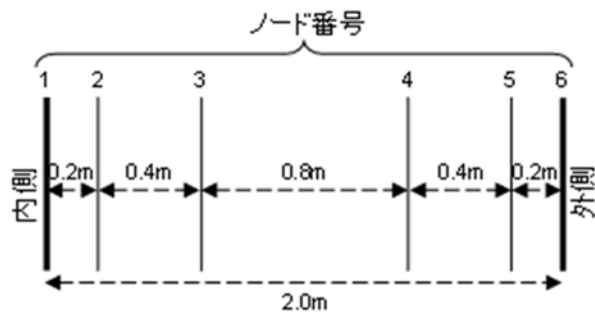


図 5.4 コンクリート壁の代表的なメッシュ分割
(参考文献 13) から改変して転載

(2) 解析条件

図 5.1 に示す硝酸及び水蒸気各流量、蒸気温度を廃液貯槽から廃ガス処理セルに至るフローパスの流量とした。解析では、硝酸と水の単位モル当たりの潜熱がほぼ等しいことから硝酸蒸気はモル数の等しい水蒸気として扱っている。貯槽で発生する NO_x はすべて NO_2 であると仮定した。

(3) 解析結果

(a) 気相部の温度

図 5.5 に建屋内の各区画での気相部温度の変化を示す。最上流の廃ガス処理セルの温度が最も高く乾固直前まで上昇する。貯槽から流出する蒸気が乾固直前で減少するため一端は低下に転ずるが、 NO_2 の発生量の増大に伴い再び上昇する。 NO_2 の発生が減少するにつれ再び低下に転ずる。配管分岐セルの A、B 及び C の各区画の温度は、ほぼ 100°C で推移し乾固後は低下する。その他の区画の温度は、 100°C 未満で推移する。

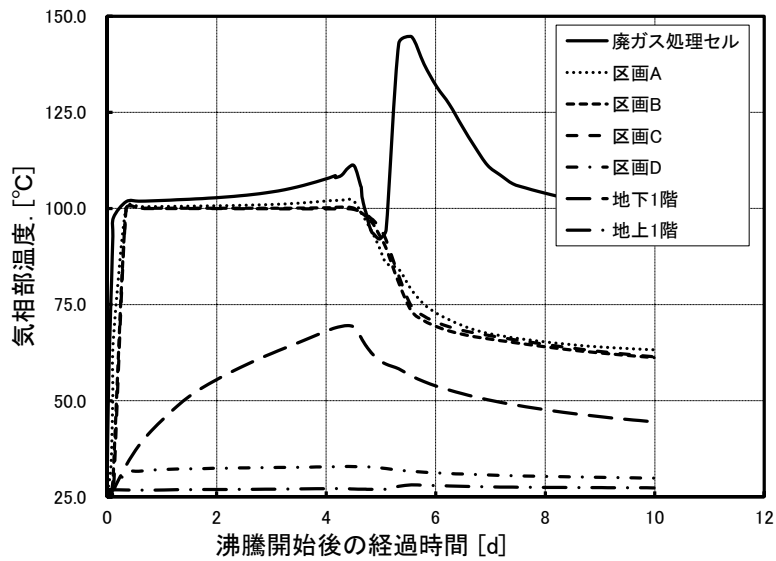


図 5.5 各区画内の気相部温度

(b) 凝縮水量

図 5.6 に建屋内の各区画での凝縮水の変化を示す。壁面の面積が狭い廃ガス処理セル及び配管分岐セルの各区画の凝縮水に比して大空間を想定した地下 1 階には約 15~20 倍の凝縮水が停留する。乾固後は NO₂ の熱量で上流側の区画では凝縮水は僅かではあるが蒸発する。地下 1 階では、蒸気の供給が無くなるので凝縮水の増加は止まる。地上 1 階での乾固後の凝縮液の発生は、地下 1 階のミストが NO₂ により押し出されて流入しプール水として停留し始めることに因る。

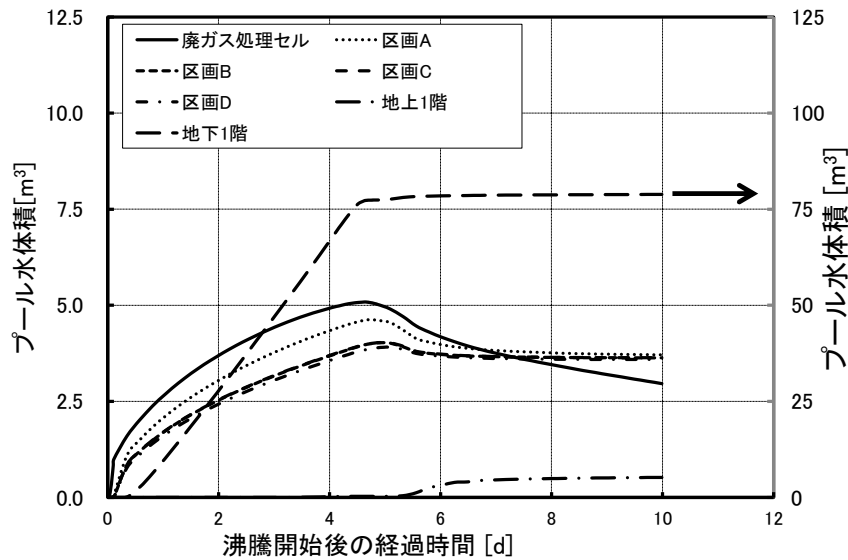


図 5.6 各区画内のプール水体積

(c) ミスト量

図 5.7 に示すようにミストは、配管分岐セルの区画 D、地下 1 階及び地上 1 階にのみ存在する。それ以外の区画では、乾固するまでは気相部の温度が 100°C より高いためミストは存在できない。乾固後は蒸気の供給がないため引き続きミストは存在しない。区画 D は、“行き止まり”のため気相部温度が

ほとんど上昇せず、わずかなミストが停留している。地下1階及び地上1階はMELCORで設定されているミストの上限濃度(0.1kg/m³)が最大となる。地下1階では、0.3日～乾固時まで上流よりミストの供給があり上限値で推移し、乾固後は供給がなくなり地上1階にNO₂の発生で押し出された分だけ減少する。地上1階では逆に乾固後に地下1階から押し出された分だけ増加し10日まで一定値を維持する。

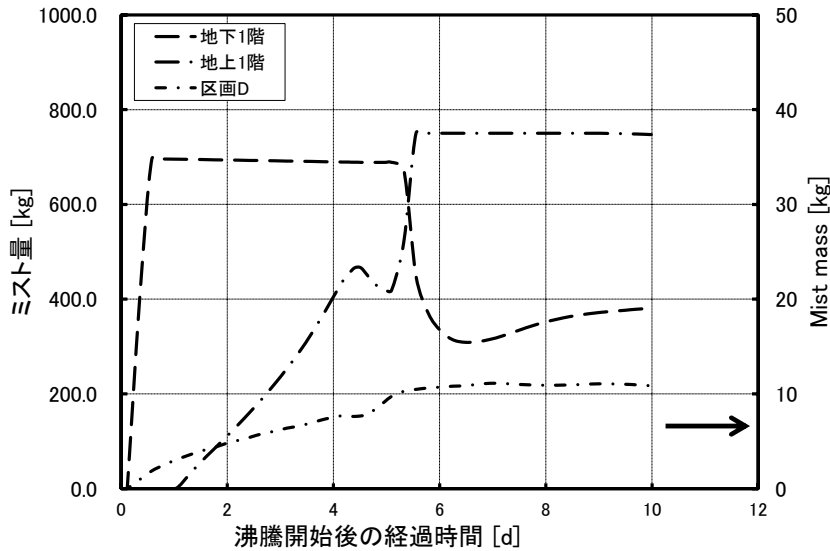


図 5.7 各区画内のミスト量

(d) NO₂ 及び O₂ 発生量

図 5.8 に NO₂ 及び O₂ の発生速度を示す。乾固後には乾固物の温度の急上昇に伴い NO₂ 及び O₂ の発生速度が急増するが、乾固物温度が 400°C 以上では熱分解による脱硝反応はほぼ終了するため短時間で減少に転ずる。

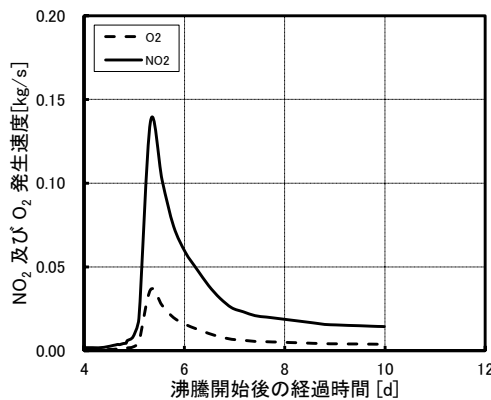


図 5.8 NO₂ 及び O₂ の発生速度

(4) スケールファクタに係る考察

3 章でのデータ分析で得た(3.2)式で表される Ru の気相から液相への物質移動係数に係る相関式は、内径 0.1 m、長さ 2.0 m のガラス管を用いた実験結果より得ている、これに対して実規模施設での解析対象区画の大きさは、表 5.1 に示すように大きく異なる。そこで相関式の構成パラメータである単位面積当たりの蒸気凝縮速度： $Vd_{\text{cond-pa}}$ [m/s] 及び単位体積当たりの流入蒸気体積流量： $Fv_{\text{stm-pv}}$ [1/s] につい

て、CLPF 実験と仮想的な実規模施設とで比較すると表 5.1 及び図 5.9 のようになり、両者にはほぼ同様な値であることが見て取れる。このことから(3.2)式で示す Ru の物質移動係数の相関式は、実規模施設にも適用可能と判断される。ただし地下 1 階のような壁面の面積に対して空間体積が大きく、かつ空間体積に対して流入蒸気が少ない空間では(3.2)式は適用外と考えられるが、次に示す SCHERN を用いた施設内の化学挙動解析では Fv_{stm-pv} に下限値を設けて地下 1 階の解析を実施する。

表 5.1 気相部移行実験及び実規模施設での規格化パラメータの比較

	体積	気液界面	凝縮速度	蒸気流量	$Vd_{cond-pa}$ *1	Fv_{stm-pa} *2
	[m ³]	[m ²]	[m ³ /s]	[m ³ /s]	[m ³ /s/m ²]	[m ³ /s/m ³]
CLPF3	7.07E-03	2.83E-01	3.50E-09	1.47E-05	1.24E-08	2.08E-03
CLPF4	7.07E-03	2.83E-01	1.39E-09	8.59E-06	4.90E-09	1.22E-03
CLPF5	7.07E-03	2.83E-01	4.47E-09	1.52E-05	1.58E-08	2.15E-03
CLPF6	7.07E-03	2.83E-01	7.61E-09	1.67E-05	2.69E-08	2.37E-03
CLPF11	7.07E-03	2.83E-01	1.17E-09	8.30E-06	4.15E-09	1.17E-03
CLPF12	7.07E-03	2.83E-01	6.60E-10	8.13E-06	2.34E-09	1.15E-03
WGDC *3	1.41E+02	1.78E+02	8.07E-06	4.39E-01	4.54E-08	3.12E-03
Part. A	1.04E+02	1.62E+02	8.20E-06	5.99E-02	5.07E-08	5.75E-04
Part. B	2.39E+02	1.96E+02	1.28E-05	1.85E-01	6.51E-08	7.72E-04
Part. C	2.39E+02	1.96E+02	1.21E-05	1.77E-01	6.17E-08	7.38E-04
B1F	6.97E+03	5.42E+03	2.15E-04	1.92E-01	3.97E-08	2.75E-05

- *1: 単位面積当たりの凝縮速度
- *2: 単位体積語りの蒸気流量
- *3: 廃ガス処理セル

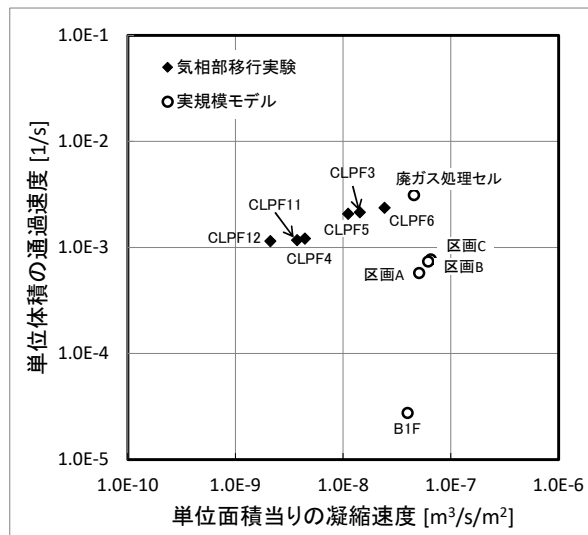


図 5.9 気相部移行実験及び実規模施設での規格化パラメータの比較

5.4 SCHERN を用いた施設内の化学挙動解析

(1) 解析の境界条件

施設内の熱流動解析で求めた各区画の温度、圧力及び入口及び出口の蒸気流量及びミスト流量、凝縮水体积が境界条件となる。各区画の化学種の初期濃度、床面積、天井を含む壁面積も入力として必要である。SCHERN の解析は、蒸気の流れに沿って、上流から下流側へと区画ごとに逐次的に解析を進める。最上流の廃ガス処理セルでは、貯槽から流入する各化学種の濃度が流入濃度となり、上流区画の出口濃度の解析結果が下流側区画の入力濃度となる。

(2) 解析結果

(a) 各化学種の濃度の経時変化

図 5.10 に一例として廃ガス処理セルの気相部での各化学種の濃度変化を示す。乾固前の気相部では、 HNO_3 の流入量の増加に伴い各化学種が発生しその濃度は徐々に増加する。熱分解による脱硝反応で NO_2 及び O_2 が発生し始める約 4 日以降では N_2O_4 、 HNO_2 などの濃度が増加する。廃液が乾固すると気相部では、硝酸-水混合蒸気が流入せず脱硝反応で発生する NO_2 及び O_2 は増加し HNO_3 及び H_2O は減少するが、それ以外の化学種ほとんど変化しない。乾固後は高温の NO_2 などが流入し液相からは H_2O が気化し凝縮水が僅かに減少する。このため廃ガス処理セル内では乾固後も水蒸気はゼロにはならない。 HNO_3 も NO_2 から生成されゼロにはならない。

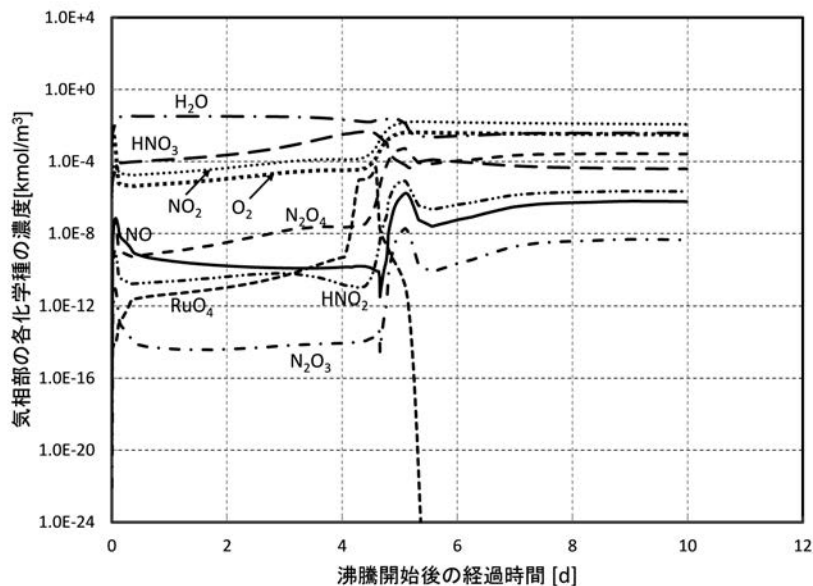


図 5.10 廃ガス処理セル内の気相中の各化学種の濃度

図 5.11 に示すように廃ガス処理セルの液相では、 HNO_3 の溶解が顕著であり HNO_2 も発生する。沸騰晩期の 4.0 日～4.6 日にかけて Ru が増加し、凝縮液が減少に転じたのちには、気液間の移行はモデル化していないため変化しない。 HNO_3 以外の化学種は、凝縮液が減少に転じて以降では、気液界面を介した分子拡散により増加に転ずる。

(b) 各区画の液相中の HNO_3 及び HNO_2 の濃度変化

図 5.12 に各区画の液相中の HNO_3 及び HNO_2 の濃度変化を示す。同一時刻での空間的な変化では、 HNO_3 濃度は乾固前ではほぼ同じ値で推移するが、乾固後では下流側の区画ほど低下する。これに対して、 HNO_2 濃度は下流側の区画ほど上昇する傾向がある。 HNO_3 に次いで HNO_2 の濃度が高く、地下 1 階

では沸騰初期から高い。これは、僅かに生成した HNO_2 と大量に存在する HNO_3 の反応で N_2O_4 及び NO_2 が生成され HNO_2 への変化が連鎖的に増大した可能性が考えられる。

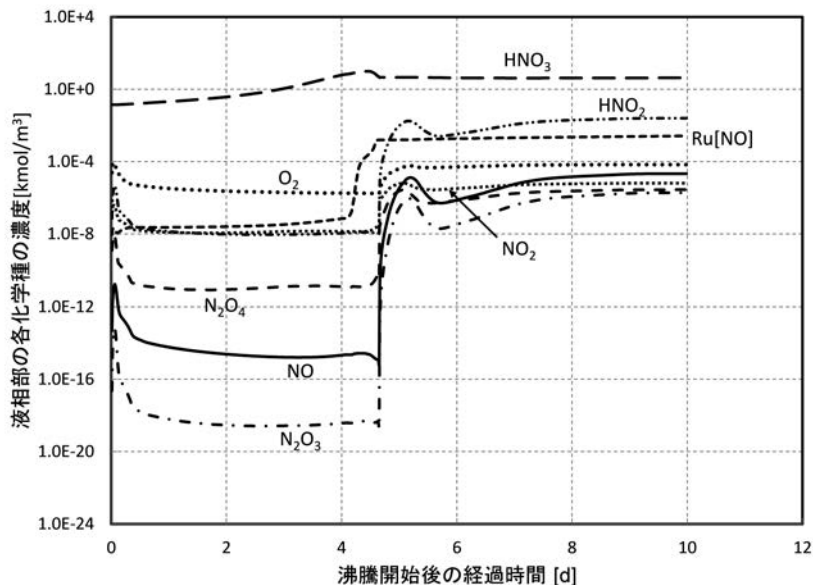


図 5.11 廃ガス処理セル内の気相中の各化学種の濃度

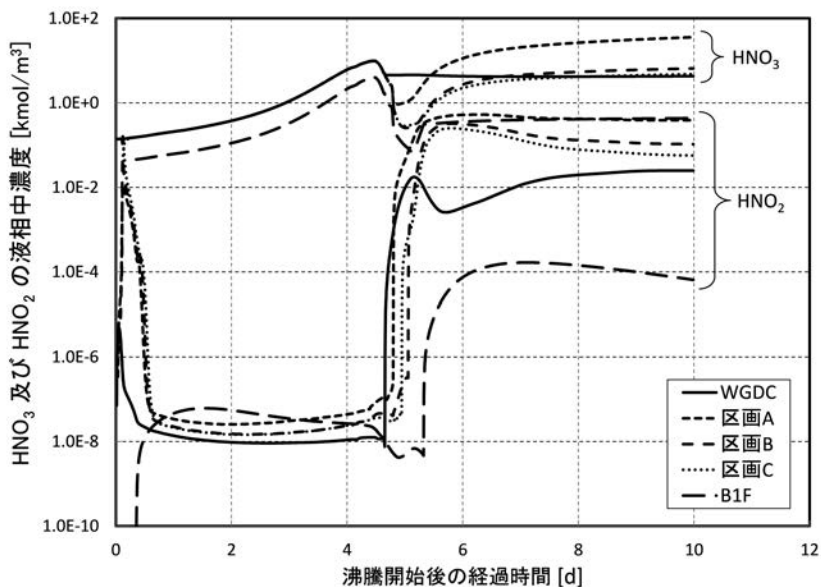


図 5.12 各区画内の液相中の HNO_3 及び HNO_2 濃度

(3) Ru の移行に係る考察

(a) Ru の濃度変化

図 5.13 に各区画の気液各相での Ru 濃度の経時変化を示す。Ru の凝縮水への移行量は気相の Ru 濃度、濡れ壁を含む凝縮水液面の面積及び Ru 物質移動係数の積で計算される。凝縮液中での HNO_2 濃度は 0.01 mol/L 以下のため、2 章で示した気液接触実験の分析結果を反映して考慮していない。4 日以前では Ru の発生量が少ない。沸騰晩期で Ru の発生が増大すると気相濃度が急増するが発生ピークを過ぎると再び減少に転ずる。区画 B、C 及び地下 1 階で気相中の Ru 濃度は液相に移行した分だけ下流側ほど少なくなる傾向がある。約 5~5.2 日にかけてこれらの区画で一時的に増加に転じているのは、熱分解による脱硝反応で発生した NO_2 及び O_2 により上流側から押し出された Ru による増加である。液

相では、徐々に Ru が増加し、沸騰晩期の急増の後には、解析条件として乾固後の Ru 発生はなく、拡散による移行もゼロを仮定している (4.2 節参照) ため凝縮水の減少に伴う濃度の微増のみとなる。凝縮がない状態では、分子拡散による移動、液相中での Ru と HNO₂ との化学変化による増減が想定されるが、今後の実験等による化学的な挙動の解明が待たれる。

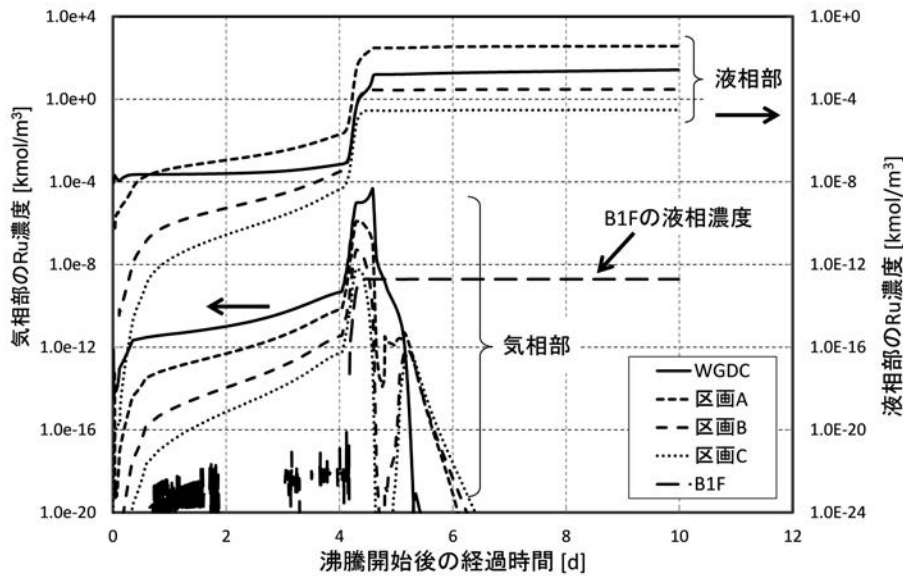


図 5.13 各区画内の気液各相中の Ru 濃度

(b) Ru の施設内での停留

図 5.14 には、各セル内の液相中の Ru 残存量の変化及び貯槽から気化し流出した Ru の総量を示す。排ガス処理セル及び区画 A~C はほぼ同じ大きさの空間であるが、区画 A には最も多くの Ru (貯槽からの流出量とほぼ同量) が液相中に停留するが、下流の区画 B 及び C では気相の Ru 濃度が減少するため液相への移行も減少する。地下 1 階は、上流の各区画に比べ空間が大きく蒸気の停留時間も長いので液相への移行量が多くなると想定されるが他の区画に比べ最も少ない。これは気相の Ru 濃度の減少に加え、Ru 物質移動係数を求める(3.2)式が図 5.9 に示すように適用範囲外であることによると考えられる。

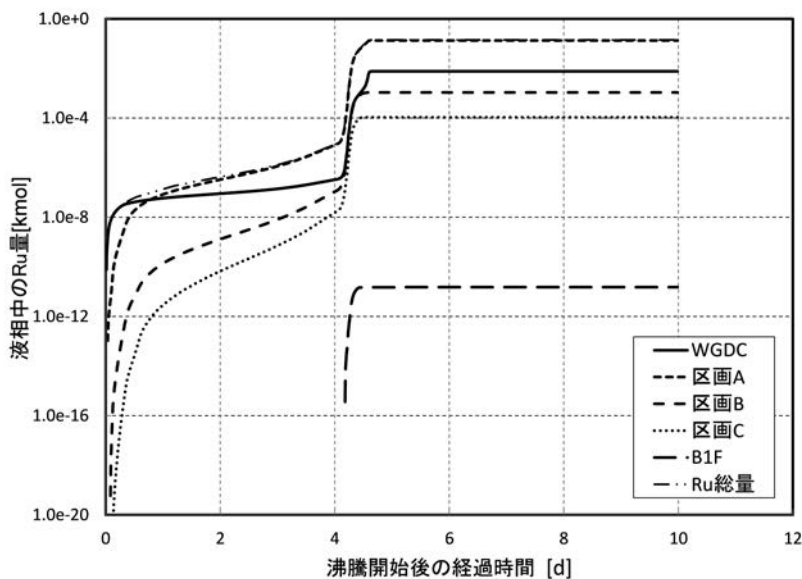


図 5.14 各区画の液相中の Ru 量

6. 結言

再処理施設の重大事故である蒸発乾固事故の影響評価において重要な核種である Ru は揮発性化学種の RuO₄ に変化して貯槽から流出し、施設内を移行する過程で凝縮水へ移行することが想定される。このため施設外への Ru 放出量を精度良く評価するためには、Ru の凝縮水への移行量の定量的な評価が不可欠である。この課題を解決することを目指して緒言で示した目的は、次のように達成できた。

- ・ Ru の凝縮水への移行に関する基礎的な実験結果をもとに Ru の気相から液相への物質移動係数を分析し、単位面積当たりの凝縮水発生速度及び単位体積当たりの流入蒸気体積流量に対する物質移動速度の相関式を導出した。
- ・ 上記の相関式を再処理施設に特化した化学挙動解析プログラム：SCHERN に組み込み実規模体系での解析を試行し、事故時の Ru の移行挙動の定量的な評価の可能性を示した。

本報で提案する解析手法の有効性を向上するためには、今後、次に示す課題の解決が必要である。

- a) 単純な体系での実験により得られる実測値との比較による SCHERN の解析モデルの検証
- b) 凝縮を伴わない状態での Ru の気液間の移行速度と気液各相の硝酸、亜硝酸などの濃度との関係の明確化
- c) 液相中での Ru の化学変化の解明

上記の課題のうち a) については、本文中では触れていないが解析プログラムの開発ではモデルの検証が最も重要な課題の一つである。b) 及び c) は前章の考察で述べた課題である。

参考文献

- 1) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ, “再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書”, 2014.
- 2) T. Kato, T. Usami, T. Tsukada et al., “Study on volatilization mechanism of ruthenium tetroxide from nitrosyl ruthenium nitrate by using mass spectrometer”, *J. Nucl. Mater.*, 479, 2016, pp.123-129.
- 3) 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 平成 29 年 3 月”, 2017, <https://www.nsr.go.jp/data/000210760.pdf>, (閲覧: 2021/03/31) .
- 4) 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 令和 2 年 3 月”, 2020, <https://www.nsr.go.jp/data/000319224.pdf>, (閲覧: 2021/03/31) .
- 5) 日本原子力研究開発機構, “平成 29 年度原子力施設等防災対策等委託費 (再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等) 事業 事業報告書 平成 30 年 3 月”, 2018, <https://www.nsr.go.jp/data/000256373.pdf>, (閲覧: 2021/03/31) .
- 6) 吉田 一雄 他, “再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での FP 硝酸塩の脱硝に伴い発生する NO_x の化学的挙動解析”, *日本原子力学会和文論文誌*, Vol.18, No.2, 2019, pp.69-80.
- 7) R. O. Gauntt, R.K. Cole et al., *MELCOR Computer Code Manuals, Vol. 2: Reference Manuals, Version 1.8.5* May 2000, NUREG/CR-6119, Vol. 2, Rev. 2, SAND2000-2417/2, 2000.
- 8) 桧山 美奈 他, “SCHERN: 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での NO_x の化学的挙動解析プログラム”, *JAEA-Data/Code* 2019-006, 2019, 17p.
- 9) 吉田 一雄 他, “再処理施設の高レベル廃液の蒸発乾固事故での気体状ルテニウムの凝縮水への移行速度に係る相関式の導出”, *JAEA-Research* 2017-015, 2018, 18p.
- 10) 石川 淳 他, “再処理廃液の沸騰乾固模擬ツールの開発”, *日本原子力学会和文論文誌*, Vol.12, No.2, 2013, pp.165-174.
- 11) 吉田 一雄, 石川 淳, “MELCOR コードを用いた再処理施設の廃液沸騰事象解析”, *JAEA-Research* 2012-026, 2012, 25p.
- 12) 関根 啓二 他, “再処理施設における放射性物質の移行挙動に関する研究 (2) 高レベル濃縮廃液の冷却システムと冷却機能喪失事象”, *日本原子力学会 2012 年秋の大会予稿集* E32, 2012.
- 13) 吉田 一雄, “重大事故対処策を考慮した再処理施設の蒸発乾固事故解析”, *JAEA-Research* 2016-004, 2016, 15p.
- 14) 日本原燃株式会社, “再処理事業指定申請書及び同添付書類”, 平成元年 3 月申請 (平成 8 年 4 月, 同 13 年 7 月, 同 16 年 10 月変更許可申請) .
- 15) J.A. Patwardhan, J. B. Joshi, “Unified Model for NO_x Absorption in Aqueous Alkaline and Dilute Acidic Solutions”, *AIChE J.*, Vol.49, No.11, 2003, pp.2728-2748.
- 16) K.G. Loutet, et al., “Experimental Measurements and Mass Transfer/Reaction Modeling for an Industrial NO_x Absorption Process”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.50, No.4, 2011, pp.2192-2203.
- 17) M.M. Wendel, R.L. Pigford, “Kinetics of Nitrogen Tetroxide Absorption in Water”, *AIChE J.*, Vol.4, No.3, 1958, pp.249-256.
- 18) W.G. Whiteman, “The two-film theory of gas adsorption”, *Chem. Metall. Eng.*, Vol.29, No.4, 1923, pp.146-148.
- 19) 大江 修造, “物性推算法”, データブック出版社, ISBN 4-902209-02-0, 2002, 404p.

付録 変数定義

- C [kmol/m³] : 分子拡散モデルでの濃度、添え字 g 、 sg 、 saq 及び aq は、それぞれ気相中、気相界面、液相界面及び液相中を表す
- C_{out} [mol/L] : Ru 出口濃度
- FV_{stm-pv} [l/s] : 単位体積当たりの流入蒸気体積流量
- $[inX(g)]$ [kmol/m³ s] : 流入による気相中の化学種 X の気相濃度変化速度
- $[inX(ms)]$ [kmol/m³ s] : 流入による気相中の化学種 X のミスト濃度変化速度
- k [m/s] : 質量移動係数、添え字 g 、 sg 、 saq 及び aq は、それぞれ気相中、気相界面、液相界面及び液相中を表す
- K_{gaq} [-] : ヘンリー定数から求まる気液各相の濃度間の比例定数
- M_{in} [mol] : 反応管に流入する Ru 量
- M_{cond} [mol] : 各反応管内の凝縮液中に移行する Ru 量
- M_{out} [mol] : 反応管から流出する Ru 量、下流側の反応管の流入量
- Mtc_{Ru} [m/s] : Ru 物質移動係数
- N [kmol/m² s] : 化学種の移動量束、添え字 g 、 sg 、 saq 及び aq は、それぞれ気相中、気相界面、液相界面及び液相中を表す
- $[outX(g)]$ [kmol/m³ s] : 流出による気相中の化学種 X の気相濃度変化速度
- $[outX(ms)]$ [kmol/m³ s] : 流出による気相中の化学種 X のミスト濃度変化速度
- $SurfA1$ [m²] : 凝縮水プール表面積、壁及び天井の濡れ壁面積あるいはそれらの総和
- t_{cond} [s] : 凝縮継続時間 [s] (実験時間－凝縮開始時刻)
- V_{cond} [m³] : 実験終了時点の凝縮水量
- v_{cond} [m³/s] : 凝縮水発生速度
- $Vd_{cond-pa}$ [m/s] : 単位面積当たりの凝縮水発生速度
- V_{stm} [L] : 反応管内を通過する蒸気体積
- $[X(g)]$ [kmol/m³] : 気相中での化学種: X の濃度
- $[X(aq)]$ [kmol/m³] : 液相中での化学種: X の濃度

This is a blank page.

