



## 多成分硝酸塩水溶液の気液平衡実験

Experiments for Liquid/Vapor Equilibrium of Multicomponent Nitrate Solution

吉田 一雄 阿部 仁

Kazuo YOSHIDA and Hitoshi ABE

安全研究センター

Nuclear Safety Research Center

December 2013

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Technology

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

多成分硝酸塩水溶液の気液平衡実験

日本原子力研究開発機構 安全研究センター

吉田 一雄、阿部 仁

(2013年9月17日受理)

再処理施設では、長時間の全交流電源の喪失等により冷却機能が失われると、放射性廃液を内包する貯槽中の廃液が沸騰する事故が想定される。この事故では、放射性物質は沸騰により発生する蒸気等に搬送され施設外へ移行すると考えられ、事故影響を評価する上では、貯槽を含めた施設内で水蒸気等の熱流動およびエアロゾルの挙動を解析する必要がある。事故解析では、沸騰で生じる水および硝酸の蒸発量は、乾固までの時間余裕、放射性物質の気相への移行量を左右する重要なパラメータであり、これを精度良く求めるには、硝酸の気液平衡に関するデータが不可欠である。

本報では、再処理廃液の組成を模擬した異なる 2 種類の多成分硝酸塩水溶液の気液平衡データの取得を試みた結果を報告する。

Experiments for Liquid/Vapor Equilibrium of  
Multicomponent Nitrate Solution

Kazuo YOSHIDA and Hitoshi ABE

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

(Received September 17, 2013)

Boiling accidents of reprocessed liquid wastes at fuel reprocessing facilities are postulated to occur by the loss of cooling function for waste storage tanks due to a long-term total loss of AC power. Some amounts of radioactive materials could be released from facilities by vapor flow from a boiling liquid waste storage tank. Thermal-hydraulic behavior of water and nitric acid vapor and aerosol behaviors in compartments of facility building are needed to be analyzed for assessing amount of released radioactive materials to outside of facilities. The amount of water and nitric acid vapor, which is one of key parameters to estimate the duration time of evaporation to dryness and the amounts of radioactive materials transferring from liquid to vapor phase, is calculated based on the liquid/vapor equilibrium data of liquid wastes.

This report describes details and results of experiments to obtain the liquid/vapor equilibrium data of multicomponent nitrate solution simulating reprocessed liquid wastes.

Keywords: Spent Fuel Reprocessing Plant, Radioactive Liquid Waste, Boiling Accident,  
Multicomponent Nitrate Solution, Liquid/Vapor Equilibrium

目次

1. はじめに ..... 1

2. 気液平衡データの取得実験 ..... 3

    2.1 実験装置の概要 ..... 3

    2.2 実験装置の性能確認試験 ..... 3

    2.3 実験の手順 ..... 4

3. データの取得と整理 ..... 7

    3.1 試料溶液の酸濃度の算出 ..... 7

    3.2 試料溶液の硝酸モル分率および総硝酸塩モル分率の算出 ..... 7

    3.3 考察 ..... 8

4. まとめ ..... 13

参考文献 ..... 14

CONTENTS

1. Introduction ..... 1

2. Experiment for liquid/vapor equilibrium curves of multicomponent nitrate solution ..... 3

    2.1 Experimental apparatus ..... 3

    2.2 Performance test of apparatus ..... 3

    2.3 Experimental procedures ..... 4

3. Measured data and results ..... 7

    3.1 Calculation of acid concentration of nitrate solution ..... 7

    3.2 Calculation of liquid phase nitric acid mol fraction and total nitrate mol fraction ..... 7

    3.3 Discussion ..... 8

4. Summary ..... 13

References ..... 14

This is a blank page.

## 1. はじめに

日本原子力研究開発機構（JAEA : Japan Atomic Energy Agency）では、核燃料施設の確率論的安全評価（PSA : Probabilistic Safety Assessment）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。事故時の施設外への影響は、通常、施設外へ移行する放射性物質による周辺公衆の被ばくとして評価する。そのためには、事故時の施設内での放射性物質の移行挙動を解析し、施設外への移行量を評価する必要がある。

一方、2011年3月11日の「東北地方太平洋沖地震」を起因として発生した福島第一原子力発電所事故の教訓を踏まえて、発電用原子炉施設だけでなく核燃料施設に対しても新たな規制基準が検討され、設計基準事故を超える事故への対応が求められようとしている。これにより、これまでの安全審査では評価の対象とはされなかった発生の可能性は低い影響の大きい事故の影響評価の手法整備の必要性が益々高まっている。

核燃料施設の一つである再処理施設には、再処理の過程で発生する溶液（再処理廃液を含む）を貯留するための多数の機器がある。これらの機器には、内包する溶液に含まれる放射性物質の崩壊熱により溶液の温度が上昇するものがあり、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。万一の全交流電源の喪失等で、この冷却機能が失われた場合は、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よう設計されているが<sup>(1)</sup>、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の移行量が増加し、施設外へ放出される放射性物質の量も平常時より増加する場合があります<sup>(2)</sup>（以下、蒸発乾固事故と呼ぶ）。検討中の新規規制基準では、設計基準を超えるような条件で発生するこのような事故（蒸発乾固事故、水素爆発、溶媒火災など）を「重大事故」と定義し、事業者に対して「重大事故」の発生、拡大防止および影響緩和のための「重大事故対策」の整備を要求している。これらの対策の有効性評価には、事故時の放射性物質の移行の模擬が不可欠である。

蒸発乾固事故では、沸騰により大量の水蒸気および硝酸蒸気が発生する。さらに沸騰が進むと廃液は乾固し、放射性物質の硝酸塩の脱硝反応が起こり、NO<sub>x</sub>ガスが発生する。これらの気体が貯槽から施設内のセル等に流出し、放射性物質も主にエアロゾルの形態で、搬送気体の移動によって施設内を移動し施設外へ移行すると考えられる。事故影響を評価する上では、貯槽を含めた施設内での熱流動状態および凝集、沈着等のエアロゾルの移行挙動を解析する必要がある。

蒸発乾固事故での放射性物質の再処理廃液から気相への移行メカニズムとしては、沸騰の初期段階では、沸騰により発生した気泡が液面から離脱することによって生成される飛沫のうち比較的小さい粒径の放射性物質を含む液滴がエアロゾルとして気相へ移行する。さらに沸騰が進み溶液が乾固に至る過程では Ru 等の揮発性核種が大量に揮発し始める<sup>(3)</sup>。このような現象での放射性物質の移行量評価では、以下の点を精度良く評価することが不可欠であり、いずれの評価にも水および硝酸の蒸発量が関係する。

- Ru 等の大量揮発の開始および乾固までの時間余裕は、どれだけの量の水および硝酸が蒸発するかで決まる。
- 飛沫同伴による放射性物質の移行量は、水および硝酸の蒸気の上昇速度で決まる<sup>(4)</sup>。

- ・ Ru の気相への移行速度は、沸騰中の再処理廃液の温度、硝酸濃度および硝酸活量と相関があるとの研究成果<sup>(5)</sup>があり、これらの状態量の経時変化の予測には、水および硝酸の蒸発量が必要である。また、硝酸活量を求めるには、気相部の硝酸モル分率が必要である。なお、文献(5)で提案されている Ru の気相への移行速度の相関式の蒸発乾固事故への適用可能性については別途検討を要する。
- ・ 気相部に移行した放射性物質の再処理施設内での移行量評価には、移動の媒体である水および硝酸の蒸気量が重要である。

上述のように沸騰中の再処理廃液から蒸発する水および硝酸の量は、沸騰乾固事故の影響評価での重要なパラメータである。文献(6)では、沸騰時の液相および気相は気液平衡状態にあり、水および硝酸の蒸発量は、気相部の硝酸モル分率および放射性物質の崩壊熱から求まり、これらの蒸発量をもとに再処理廃液の沸騰現象での溶液温度、酸濃度および廃液体積の減少等を精度良く模擬できることが示されている。

揮発性電解質である硝酸の水溶液が沸騰すると、水だけでなく硝酸も蒸発する。沸騰状態にある硝酸水溶液の気相部と液相部は平衡状態にあり、沸点も硝酸濃度の増加に伴い上昇する。一方、有機物や揮発性電解質の水溶液に添加された不揮発性の塩類は液相中の成分の活量を変化させるため気液平衡関係に大きな影響を与え、溶解した塩によって揮発性電解質の相対揮発度が增大することが知られている。これらの現象は気液平衡における「塩効果」と言われる。再処理廃液は、核分裂生成物 (FP: Fission product) の硝酸塩を含む硝酸水溶液であるので、沸騰により廃液の濃縮が進むにつれて、FP硝酸塩の塩効果が増大し硝酸の気化が促進されると考えられる。このような硝酸塩の気液平衡に係る特性から、廃液が沸騰乾固事故を精度良く模擬するには、濃縮に伴う廃液の気液平衡データ (気液各相の硝酸モル分率) が不可欠であると考えられる。

本報では、再処理廃液の組成を模擬した異なる 2 種類の多成分硝酸塩水溶液 (試料溶液と呼ぶ) の気液平衡データの取得を試みた結果を報告する。第 2 章では、実験に用いた装置の概要、実験の手順を示す。第 3 章では、測定したデータから求めた気液各相の硝酸モル分率を、導出する手順とともに示す。

## 2. 気液平衡データの取得実験

本章では、気液平衡データの取得するための実験で用いた実験装置の概要、その性能を確認するために実施した硝酸水溶液を用いた性能確認試験の結果、および多成分硝酸塩の気液平衡データを取得するための実験の手順を示す。硝酸水溶液の気液平衡データは、既知<sup>(3),(7),(8)</sup>であることから性能確認試験は、硝酸水溶液を用いた。

### 2.1 実験装置の概要

図 2.1 に実験に用いたオスマー型平衡蒸留装置（柴田科学㈱製）の概略図を示す。標準の装置構成では、試料溶液溜の側面部は保温材しか無い。予備的な実験では、その部位の温度は液相温度より低くなり、液溜内では凝縮による環流が生じていると推察された。気液平衡実験では、液溜内の凝縮はあってはならない。これを回避するため側面保温用のヒータを追加し、側面温度を液相温度より約 10℃ 高く保持するように改良した。溶液の温度測定に用いる熱電対は、大気圧での水の沸点を測定し、そのときの大気圧と 1 気圧との差異を補正しても、指示値が 0.2℃ 高いことを確認した。

### 2.2 実験装置の性能確認試験

実験装置の性能を確認するため、次の 2 つの実験を実施した。

#### (1) 平衡状態安定化のための保持時間の確認試験

硝酸水溶液を用いた試行実験の結果、試料溶液の沸点は、沸騰開始後短時間で±0.1℃程度の範囲に収斂するのに対して、凝縮液酸濃度は、3 時間程度沸騰状態を保持しても参考文献値<sup>(3),(7),(8)</sup>との間に有意な差異があることを確認した。そこで、硝酸濃度が約 5.0 mol/L の水溶液を用いて凝縮液酸濃度の経時変化を測定した。酸濃度測定のためのサンプルは、系に与える外乱を極力少なくするため凝縮液サンプル取出し口より、数 mL ずつの凝縮液を 2 回に分けて採取し、酸濃度滴定のため 0.1 mL×2 サンプルを 2 番目の採取液より分取後、液相温度測定用熱電対の挿入口より第 1 番目の採取液と 2 番目の採取液の残りを試料溶液溜に戻した。図 2.2 に測定結果を示す。酸濃度測定サンプルの採取を繰り返す毎に系から凝縮液が失われ、試料の硝酸水溶液が濃縮されるので、溶液の沸点が微増していると推定される。図 2.3 に各測定点での溶液の沸点をもとに、参考文献値<sup>(3),(7),(8)</sup>を用いて推定（3 つの参考文献に記載の値を多項式で近似した値）した気相部モル分率との誤差率（=(実測値-推定値)/推定値）を示す。誤差率は時間とともに僅かに小さくなる傾向はあるが、文献値に比して 15%程度小さい値で推移している。6 時間後でも十分に収斂しているとは言い難いが、図 2.2 に示す酸濃度の測定値のバラツキを考慮すれば 5~6 時間程度の保持時間を確保すれば、実験系は概ね平衡状態にあると判断される。

#### (2) 硝酸水溶液を用いた性能確認試験

濃度が 5.0 mol/L の硝酸水溶液を用いて 6 時間程度沸騰状態を保持した後、硝酸溶液の沸点および酸濃度、凝縮液の酸濃度を測定した。図 2.4 に酸濃度から算出した気液各相の硝酸モル分率と沸点との関係を参考文献値との比較で示す。液相モル分率は、文献値との一致は良好であるが、気相モル分率は、文献値に比して小さい。この傾向は、前述の(1)の実験でも観察されている。

図 2.4 に示す沸点と気相部モル分率の実測値（参考文献の値）とその沸点に対応する気相部モル分率の推定値との誤差率（上述の定義と同じ）の標準偏差： $\sigma$ は、0.147である。これに対して、この検証実験での測定値の誤差率は、-0.2 および-0.16 であることから、 $2\sigma$  のバラツキの範囲内にあり、有意な誤差はないと判断される。

### 2.3 実験の手順

含まれる硝酸塩の種類およびその濃度が既知である 2 種類の試料溶液を用いて、次の手順で 3 点の気液平衡データの取得を試みる。

#### (1) 試料溶液の重量および酸濃度の測定と密度および体積の算出

試料溶液として多成分硝酸塩水溶液を約 190 mL および約 10 mL をポリ容器（それぞれ容器 A および容器 B とし、事前に空の容器の重量を測定）に分取し、それぞれの重量を測定する。容器 B より 0.1 mL $\times$ 2 サンプルを採取し酸濃度を測定する。酸濃度の測定は、文献(9)に記載の方法で実施した。具体的には、0.1 mol/L のシュウ酸アンモニウム 40 mL に 0.1 mL のサンプルを滴下して測定した酸濃度に Zr の濃度 mol/L の 2 倍の値を加算した値を硝酸塩試料の酸濃度の補正值とする。容器 B の重量を再度計量し、重量の減少分をサンプル量 (0.2 mL) で除して密度を求める。密度および重量から試料体積を求める。その後、容器 A および B の試料溶液を実験装置の試料溶液溜に移し、加熱を開始する。

#### (2) 第 1 平衡点のサンプル採取

試料溶液沸騰開始（凝縮液の出始め）から約 6 時間経過した時点で第 1 回目のサンプル採取を行う。試料溶液溜より、約 10 mL を採取したのち試料溶液サンプル：L1 を 1~2 mL 程度採取する。できるだけ手早く、凝縮液溜より約 20 mL のサンプル：V1-1 を採取する。その後、液相温度測定用熱電対の挿入口より予め採取した試料溶液を溜に戻す。再び凝縮液溜が満水になったところに約 20 mL の凝縮液サンプル：V1-2 を採取する。同様にして、約 20 mL の凝縮液サンプル：V1-3 を採取する。

#### (3) 第 2 平衡点のサンプル採取

第 1 平衡点のサンプル採取から約 6 時間経過した時点で第 2 回目のサンプル採取を行う。(2) と同様の手順で試料溶液サンプル：L2 (1~2 mL 程度)、凝縮液サンプル：V2-1 (約 20 mL) 凝縮液サンプル：V2-2 (約 10 mL) を採取する。

#### (4) 第 3 平衡点のサンプル採取

第 2 平衡点のサンプル採取から約 6 時間経過した時点で第 3 回目のサンプル採取を行う。(2) と同様の手順で試料溶液サンプル：L3 (1~2 mL 程度)、凝縮液サンプル：V3-1 (約 10 mL) を採取する。

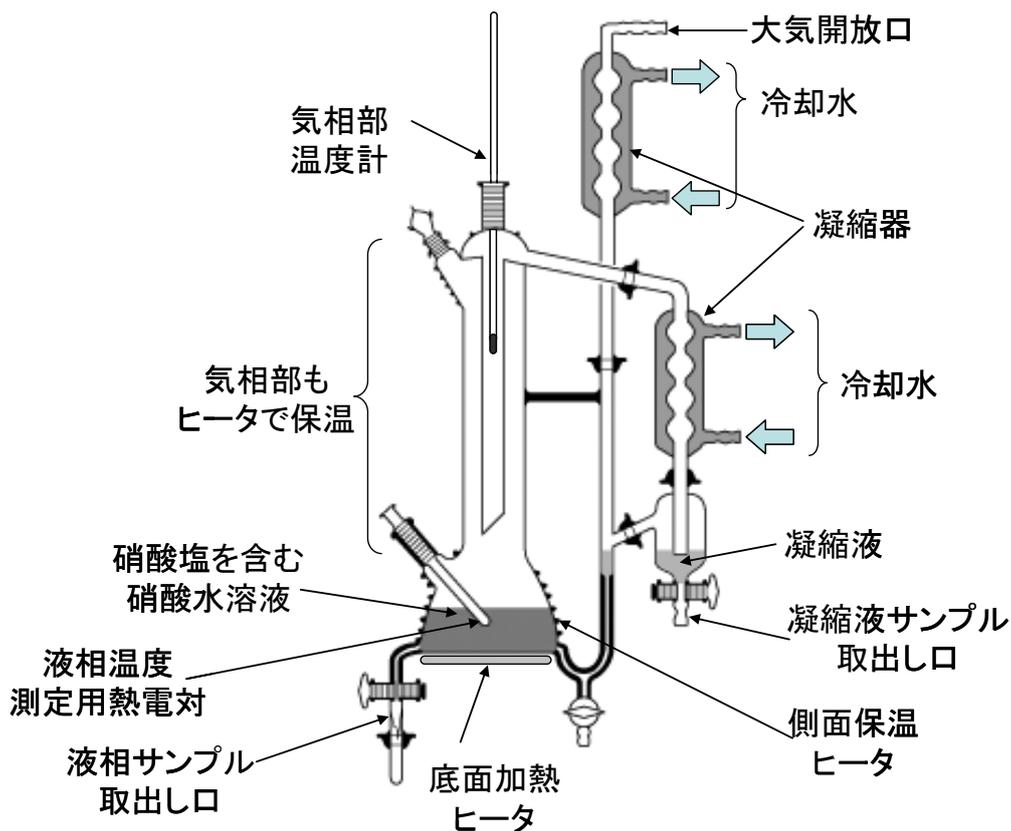


図 2.1 オスマー型平衡蒸留装置の概略図

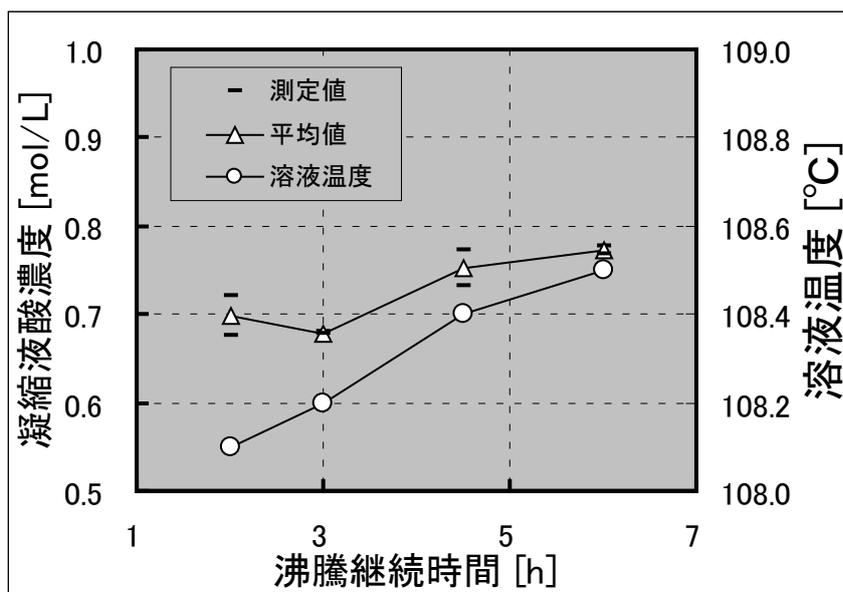


図 2.2 凝縮液酸濃度の経時変化

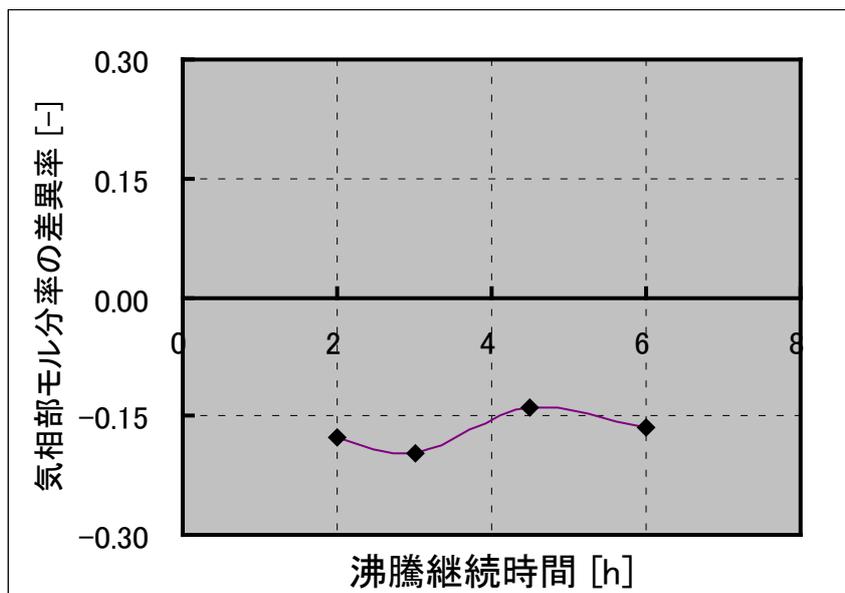


図 2.3 凝縮液モル分率の参考文献値と測定値の差異の経時変化

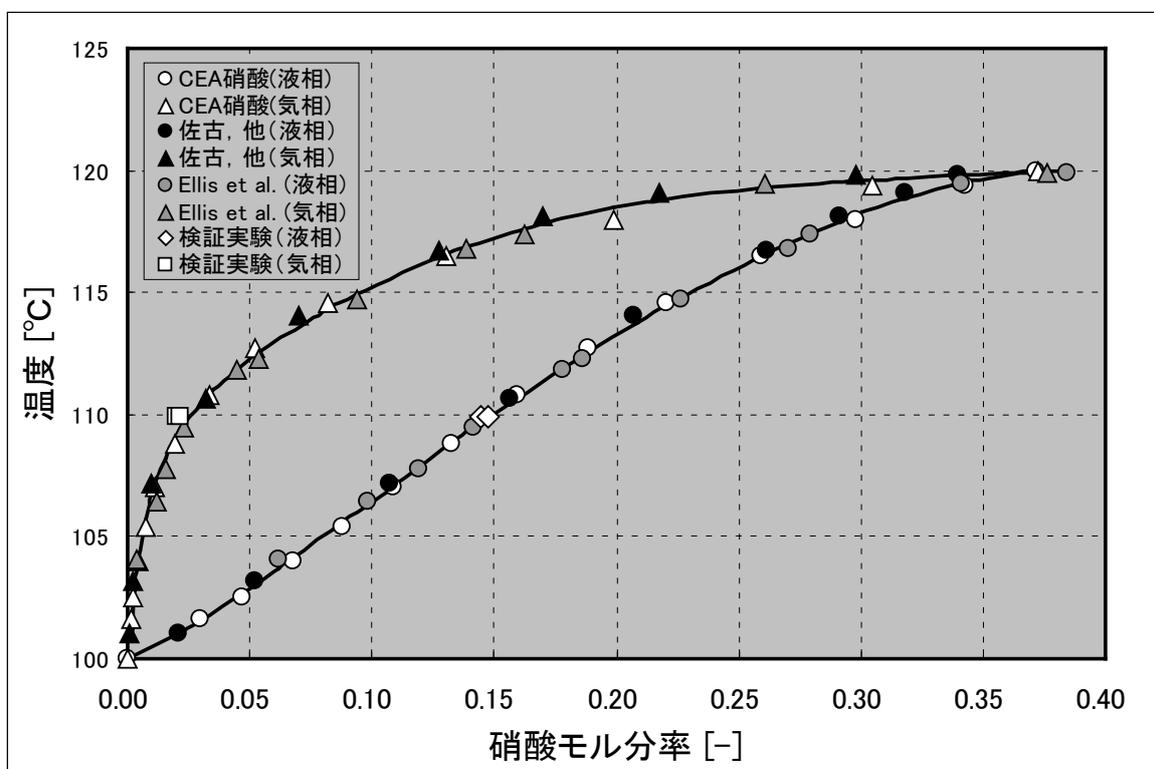


図 2.4 装置の性能確認のため測定データと参考文献値との比較

### 3 データの取得と整理

2種類の試料溶液を用いて2.3節に示した手順で実験を実施した。表3.1および3.4に各試料溶液に含まれる硝酸塩等の濃度、酸濃度、密度等を示す。第1平衡点および第2平衡点のサンプル採取までは連続で実験を継続したが、時間的な制約から、第2平衡点のサンプル採取後、加熱を中断し、翌日再度加熱を開始し、6時間後に第3平衡点のサンプルを採取した。

採取した試料溶液および凝縮液のサンプルの酸濃度および重量を測定した。その結果を表3.2および3.5に示す。以下に測定データの整理手順を示す。

#### 3.1 試料溶液の酸濃度の算出

試料溶液の酸濃度測定値から補正值を得るためには、試料溶液の硝酸塩濃度の変化を推定する必要がある。実験装置体系からの硝酸および水の蒸気の漏れはないと仮定し以下の手順で推定した。なお、以下のデータ整理でのモル濃度のモル分率への換算には、文献(10)に記載の重量分率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3.1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。試料溶液および凝縮液のサンプルの温度は、20℃を仮定した。また、凝縮溜中の硝酸水溶液の温度は、凝縮器に供給する冷却水温度に等しい15℃を仮定した。

- ・凝縮液サンプルの温度を20℃と仮定し、酸濃度が測定値と一致するように硝酸モル分率を求める。これをもとに密度も推定する。
- ・試料溶液溜中の試料の重量は、沸騰により試料溶液から凝縮液溜(停留液体積実測値:21.6 mL)に移動した硝酸水溶液の分だけ減少する。V1-1(第2平衡点および第3平衡点では、それぞれV2-1およびV3-1)の密度から凝縮液溜の硝酸水溶液の重量を求め試料溶液溜中の試料重量を推定する。
- ・試料溶液の密度は、サンプルL1(第2平衡点および第3平衡点では、それぞれL2およびL3)の密度に等しいので試料溶液溜中の試料体積が求まる。
- ・試料溶液の体積変化より、Zr硝酸塩濃度の増加を推定する。
- ・酸濃度実測値にZr硝酸塩濃度[mol/L]の2倍を加算して酸濃度補正值とする。

第2平衡点は、試料の初期状態からL1、V1-1、V1-2およびV1-3のサンプルの重量、総硝酸塩量が系外に除去されたとして試料溶液溜中の試料の重量を求め、上記の手順で各諸量を求める。第3平衡点についても、第2平衡点の状態からL2、V2-1およびV2-2の各量を差し引いて同様の手順で計算する。

#### 3.2 試料溶液の硝酸モル分率および総硝酸塩モル分率の算出

試料溶液の硝酸モル分率および総硝酸塩モル分率は、次の手順で求める。その結果を表3.3および3.6に示す。

- ・L1の重量および密度からL1の体積を求め、酸濃度補正值を乗じて硝酸モル量[mol]を求める。
- ・試料溶液溜中の試料量とL1の重量比からL1中の総硝酸塩モル量[mol]を求める。

- ・ 試料溶液溜中の試料量と L1 の重量比から L1 中の総硝酸塩重量 [g]を求める。
- ・ L1 の重量から、硝酸重量および総硝酸塩重量を差し引くと水重量 [g]が求まる。つぎにモル量 [mol]に換算する。
- ・ 硝酸モル量および水モル量から硝酸モル分率を求める。
- ・ 硝酸モル量、水モル量および総硝酸塩モル量から硝酸塩モル分率を求める。

第 2 および第 3 平衡点での試料溶液溜中の試料の重量等の推定は 3.1 節に示す手順と同様である。

### 3.3 考察

図 3.2 に液相部の硝酸モル分率と試料溶液の沸点との関係を示す。比較のために CEA 実験のデータをもとに推定した液相硝酸モル分率と沸点との関係<sup>(6)</sup>も示す。試料溶液 A と硝酸水溶液および CEA 実廃液は、濃縮に伴う液相硝酸モル分率と沸点との関係は同様に変化している。これに対して、試料溶液 B では、沸点が高めに推移している。CEA 実験の報告書<sup>(3)</sup>では、廃液組成に係る記述が十分でなく、液相硝酸モル分率と沸点との関係を推定するに当たり<sup>(6)</sup>種々のデータを基に廃液組成を仮定しており、硝酸塩の総モル濃度は、資料溶液 A の約 0.65 倍である。一方、試料溶液 A および試料溶液 B を比較すると資料溶液 B のほうが同じ液相の硝酸モル分率での沸点を比較すると、資料溶液 B の値が大きい。この差異が、硝酸塩の総モル濃度の大きさに起因すると仮定すれば、CEA 実験で用いた実廃液の硝酸塩総モル濃度は、資料溶液 A の硝酸塩総モル濃度と同程度だと推察される。

図 3.3 には液相部および気相部の硝酸モル分率の関係を示す。試料溶液 A より試料溶液 B の気相部モル分率の方が大きい傾向は、硝酸塩モル分率が高いほど塩効果が大きくなり硝酸の揮発が促進されるとする既知の知見である塩効果の定性的な傾向が見て取れる。しかし、試料溶液 A と CEA 実廃液を比較すると、液相の硝酸モル分率の変化が同程度であることより、気相部のモル分率も同じになると推察されるが、試料溶液 A の気相部モル分率の値が小さい。これは、2.2 節の実験装置の性能確認試験結果で示したように、今回の実験で用いた装置では、データのバラツキの範囲内ではあるが、試料溶液溜壁面での僅かな蒸気の凝縮による環流に起因して気相部モル分率が僅かに小さくなる傾向があるためと考えられる。

文献(7)では、異なる硝酸塩では、硝酸塩モル分率が同程度でも塩効果が大きく異なる例が示されており、再処理廃液のような主要な成分だけでも 20 数種類の金属塩を含む多成分硝酸塩の塩効果を個々の塩の塩効果から求めることは困難と考えられる。成分が既知の多成分硝酸塩の気液平衡データを求める方法としては、実測した複数のデータを用いて硝酸塩総モル分率をもとに気液各相のモル分率の相関を推定することが現実的なアプローチと考えられる。

表 3.1 試料溶液 A 中の硝酸塩の成分

成分	濃度[mol/L]	成分	濃度[mol/L]	成分	濃度[mol/L]
RbNO <sub>3</sub>	1.55 × 10 <sup>-2</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3.89 × 10 <sup>-3</sup>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.59 × 10 <sup>-2</sup>
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.66 × 10 <sup>-1</sup>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.40 × 10 <sup>-2</sup>	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.78 × 10 <sup>-2</sup>
RuNO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.81 × 10 <sup>-2</sup>	MoO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.08 × 10 <sup>-1</sup>	Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.45 × 10 <sup>-2</sup>
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.50 × 10 <sup>-3</sup>	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.74 × 10 <sup>-2</sup>	AgNO <sub>3</sub>	2.09 × 10 <sup>-3</sup>
Te <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (OH)NO <sub>3</sub>	1.45 × 10 <sup>-2</sup>	Sn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.40 × 10 <sup>-3</sup>	Sb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7.10 × 10 <sup>-4</sup>
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.96 × 10 <sup>-2</sup>	CsNO <sub>3</sub>	6.85 × 10 <sup>-2</sup>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.23 × 10 <sup>-2</sup>
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.43 × 10 <sup>-2</sup>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.00 × 10 <sup>-1</sup>	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.00 × 10 <sup>-2</sup>
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.15 × 10 <sup>-2</sup>	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.76 × 10 <sup>-2</sup>	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.38 × 10 <sup>-3</sup>
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.09 × 10 <sup>-3</sup>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7.34 × 10 <sup>-3</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.00 × 10 <sup>-2</sup>

初期試料量：247.74 g、酸濃度：1.976 mol/L、密度：1.257 g/mL<sup>3</sup>

初期総硝酸塩モル量：0.2112 mol、初期総硝酸塩重量：56.12 g

表 3.2 試料溶液 A を用いた気液平衡実験の測定結果

測定点	サンプル	重量 [g]	酸濃度測定値 [mol/L]	酸濃度補正值 [mol/L]	密度 [g/mL <sup>3</sup> ]
第 1 平衡点 試料温度：105.1°C 気圧：100.40kPa	L1	1.869	2.023	2.402	1.309
	V1-1	16.06	0.141	—	—
	V1-2	19.15	0.170	—	—
	V1-3	17.32	0.217	—	—
第 2 平衡点 試料温度：107.8°C 気圧：100.31kPa	L2	2.017	2.792	3.332	1.415
	V2-1	17.67	0.377	—	—
	V2-2	8.378	0.443	—	—
第 3 平衡点 試料温度：110.3°C 気圧：100.28kPa	L3	7.289	3.439	4.127	1.505
	V3-1	10.26	0.828	—	—
	—	—	—	—	—

表 3.3 試料溶液 A の測定値から算出した諸量

サンプル	HNO <sub>3</sub> [mol]	H <sub>2</sub> O [mol]	総硝酸塩量 [mol]	硝酸モル分率	総硝酸塩 モル分率
L1	3.430 × 10 <sup>-3</sup>	6.604 × 10 <sup>-2</sup>	1.746 × 10 <sup>-3</sup>	4.937 × 10 <sup>-2</sup>	2.452 × 10 <sup>-2</sup>
L2	4.750 × 10 <sup>-2</sup>	5.907 × 10 <sup>-2</sup>	2.464 × 10 <sup>-3</sup>	7.442 × 10 <sup>-2</sup>	3.717 × 10 <sup>-2</sup>
L3	1.999 × 10 <sup>-2</sup>	1.793 × 10 <sup>-1</sup>	1.054 × 10 <sup>-3</sup>	1.003 × 10 <sup>-1</sup>	5.024 × 10 <sup>-2</sup>

表 3.4 試料溶液 B 中の硝酸塩の成分

成分	濃度[mol/L]	成分	濃度[mol/L]	成分	濃度[mol/L]
RbNO <sub>3</sub>	1.66×10 <sup>-2</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3.59×10 <sup>-3</sup>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.49×10 <sup>-1</sup>
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.70×10 <sup>-1</sup>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.09×10 <sup>-2</sup>	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.77×10 <sup>-2</sup>
RuNO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.02×10 <sup>-1</sup>	MoO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.17×10 <sup>-1</sup>	Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.51×10 <sup>-2</sup>
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.48×10 <sup>-3</sup>	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.62×10 <sup>-2</sup>	AgNO <sub>3</sub>	2.46×10 <sup>-2</sup>
Te <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (OH)NO <sub>3</sub>	1.42×10 <sup>-2</sup>	Sn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.21×10 <sup>-3</sup>	Sb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.51×10 <sup>-4</sup>
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.15×10 <sup>-2</sup>	CsNO <sub>3</sub>	6.12×10 <sup>-2</sup>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.11×10 <sup>-2</sup>
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.99×10 <sup>-2</sup>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.34×10 <sup>-1</sup>	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.68×10 <sup>-2</sup>
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.27×10 <sup>-2</sup>	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.65×10 <sup>-2</sup>	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.80×10 <sup>-3</sup>
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8.06×10 <sup>-2</sup>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7.34×10 <sup>-3</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.31×10 <sup>-2</sup>

初期試料量：265.21 g、酸濃度：1.956 mol/L、密度：1.303 g/mL<sup>3</sup>

初期総硝酸塩モル量：0.2772 mol、初期総硝酸塩重量：70.22 g

表 3.5 試料溶液 B を用いた気液平衡実験の測定結果

測定点	サンプル	重量 [g]	酸濃度測定値 [mol/L]	酸濃度補正值 [mol/L] 硝酸モル分率[-]	密度 [g/mL <sup>3</sup> ]
第 1 平衡点 試料温度：105.7°C 気圧：100.17kPa	L1	2.992	1.87	2.25	1.34
	V1-1	17.52	0.177	3.30×10 <sup>-3</sup>	1.00476
	V1-2	16.83	0.198	3.58×10 <sup>-3</sup>	1.00547
	V1-3	18.12	0.252	4.56×10 <sup>-3</sup>	1.00729
第 2 平衡点 試料温度：108.5°C 気圧：100.16kPa	L2	6.513	2.47	3.007	1.46
	V2-1	18.25	0.502	9.10×10 <sup>-3</sup>	1.01564
	V2-2	9.625	0.543	9.83×10 <sup>-3</sup>	1.01696
第 3 平衡点 試料温度：112.3°C 気圧：100.03kPa	L3	4.600	2.99	4.72	1.63
	V3-1	14.24	0.828	2.18×10 <sup>-2</sup>	1.03858
	—	—	—	—	—

注：表の右 2 列目の数字は、試料溶液では酸濃度、凝縮液では硝酸モル分率を表す。

表 3.6 試料溶液 B の測定値から算出した諸量

サンプル	HNO <sub>3</sub> [mol]	H <sub>2</sub> O [mol]	総硝酸塩量 [mol]	硝酸モル分率	総硝酸塩 モル分率
L1	5.02×10 <sup>-3</sup>	1.01×10 <sup>-1</sup>	3.41×10 <sup>-3</sup>	4.75×10 <sup>-2</sup>	3.12×10 <sup>-2</sup>
L2	1.34×10 <sup>-2</sup>	1.81×10 <sup>-1</sup>	9.50×10 <sup>-3</sup>	6.90×10 <sup>-2</sup>	4.65×10 <sup>-2</sup>
L3	1.05×10 <sup>-2</sup>	1.07×10 <sup>-1</sup>	7.95×10 <sup>-3</sup>	8.94×10 <sup>-2</sup>	6.34×10 <sup>-2</sup>

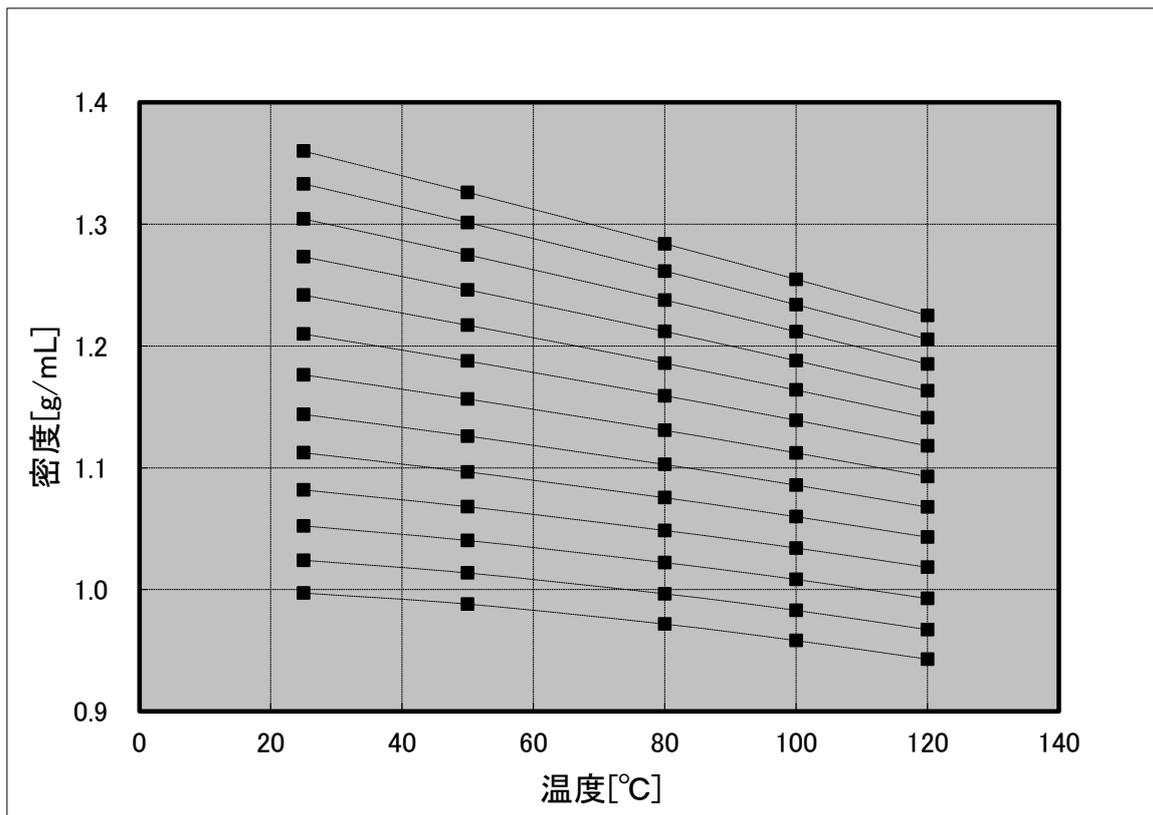


図 3.1 温度、硝酸濃度依存の硝酸水溶液密度<sup>(10)</sup>

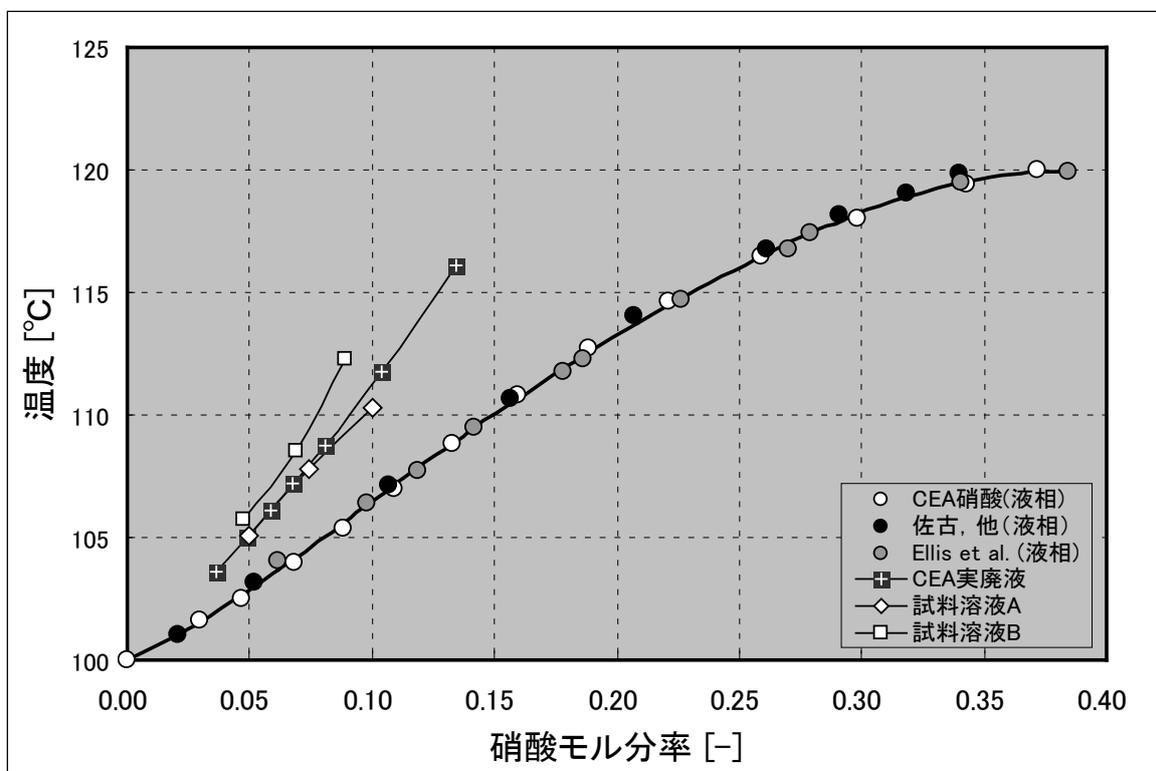


図 3.2 液相部の硝酸モル分率と試料溶液の沸点との関係

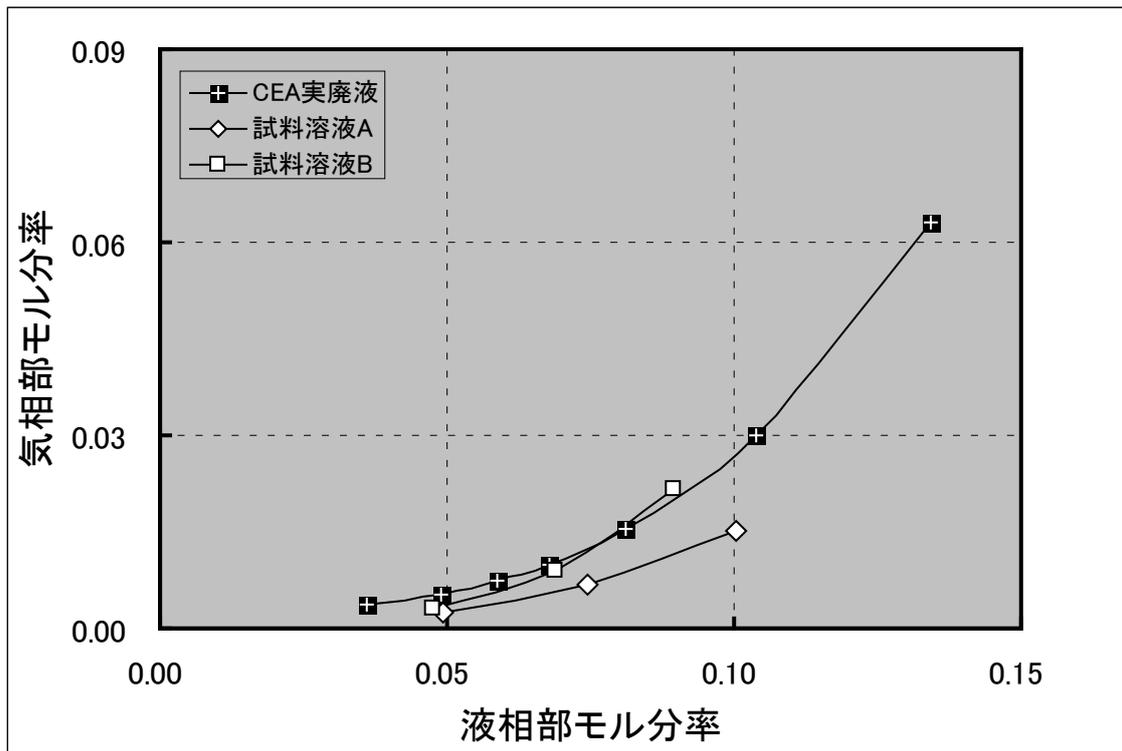


図 3.3 液相部および気相部の硝酸モル分率の関係

## 4. まとめ

沸騰乾固事故の放射性物質の移行挙動を模擬するための重要なパラメータである沸騰中の再処理廃液から蒸発する水および硝酸の量を計算するのに必要な、多成分硝酸塩水溶液の気液平衡データを取得するための実験を実施した。

実験に先立ち、実験装置の性能を確認するため硝酸水溶液を用いた予備試験の結果から、液相部硝酸モル分率は、参考文献値にほぼ一致したが、気相部モル分率は、データのバラツキの範囲内ではあるが、僅かに低めの結果を得た。

成分の異なる 2 種類の多成分硝酸塩水溶液を用いた実験では、濃縮度の異なる 3 つの平衡点での試料溶液の温度、酸濃度および密度、凝縮液の酸濃度を測定し、これらの測定値から気液各相の硝酸モル分率および濃縮度の指標として総硝酸塩モル分率を求めた。実廃液の気液平衡データの計算値との比較から、液相部硝酸モル分率は妥当な値と判断されるが、気相部硝酸モル分率は、僅かではあるがやや小さい値を示したが、再処理廃液の沸騰初期段階で気相部モル分率が小さい時間帯であり、その後の硝酸及び水の蒸発量の模擬に有意な影響を与える差異ではないと判断される。

この実験で取得した気液平衡データのうち沸点と液相部硝酸モル分率を基に、他の硝酸塩の気液平衡データを参考にしつつ、任意の硝酸塩モル分率での気相部硝酸モル分率を予測できる計算モデルの開発を進める予定である。

## 参考文献

- (1) 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).
- (2) 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).
- (3) M. Philippe 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).
- (4) 吉田 一雄、「極低速蒸気流での飛沫同伴相関式の導出」、JAEA-Research 2010-047 (2011).
- (5) 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).
- (6) 石川 淳 他、「再処理施設の沸騰乾固事象模擬ツールの開発」、日本原子力学会和文論文誌、Vol.12、 No.2、 pp.165-174 (2013).
- (7) 佐古 猛 他、「硝酸-水系気液平衡関係に及ぼす塩効果について」、化学工学論文集、Vol.11、 No.3、 pp.267-271 (1985).
- (8) S.R.M. Ellis et al, "Vapour-liquid equilibria of nitric acid-water-sulphuric acid mixtures", J. Appl. Chem. Vol.7, No.4, pp.152-160 (1957).
- (9) 森田 泰治 他、「群分離法の開発：群分離プロセスの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).
- (10) R.H. Perry and C.H. Chilton, Ed., Chemical Engineer's Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill book Co., New York, (1963).

# 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
比透磁率 <sup>(b)</sup>	(数字の)	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	ウェーバ	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
光照射度	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>
電表面電位	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> cm <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	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)
マイクロン	μ	1 μ=1 μm=10 <sup>-6</sup> m

