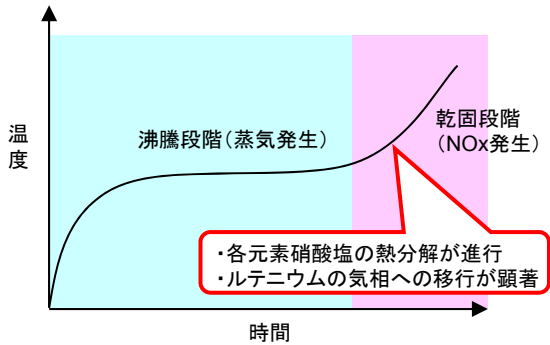


再処理廃液に含まれる硝酸塩の熱分析

Thermal Analysis of Nitrates in Fuel Reprocessing Waste

燃料サイクル安全研究ユニット ○天野祐希、渡邊浩二、鈴木慎也、田代信介、山根祐一、阿部 仁、吉田一雄、内山軍藏

目的: 高レベル濃縮廃液貯槽の冷却機能喪失により誘引される恐れがある高レベル濃縮廃液の沸騰・乾固事象の進展を定量的に把握するため、硝酸塩の熱分解反応熱や熱分解反応速度等の熱分解特性データを取得した。



高レベル濃縮廃液沸騰事象における廃液および廃液乾固物温度の経時変化の例

○高レベル濃縮廃液が乾固に至る過程では、公衆への影響評価上重要な元素であるルテニウムの気相への移行が顕著となるが、これは、同乾固物中に存在すると考えられる各元素硝酸塩のNO_xガスの放出を伴う熱分解反応の進行と関連しているものと推察される。

○ルテニウムの気相への移行挙動を推察するため、各元素硝酸塩の内、まず、ルテニウム硝酸塩に着目し、温度上昇に伴う同硝酸塩の熱分解反応の進展を定量的に把握するための熱分解特性データ(熱分解反応速度定数、熱分解反応熱)を取得した。



示差熱-熱重量(TG-DTA)試験装置

重量減少および単位時間当たりの吸発熱量をTG-DTA試験装置で同時測定

TG-DTA曲線を取得

重量減少の時間微分曲線から反応速度定数を算出(Friedmanの方法)、DTA曲線から反応熱を算出

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

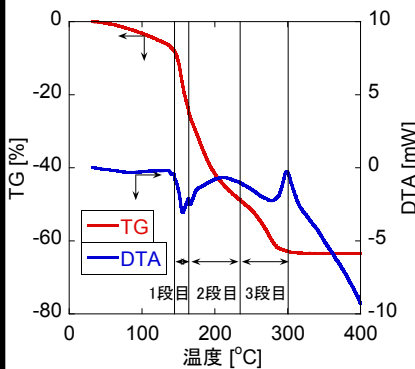
k: 反応速度定数 [s⁻¹] A: 頻度因子 [s⁻¹]
E_a: 活性化エネルギー [kJ mol⁻¹]

試験条件

試料: 硝酸ニトロシルルテニウム(RuNO(NO₃)₃) 約3 mg

昇温速度条件: 1、3、5°C/min、温度範囲: 25~500°C

反応雰囲気: 乾燥空気50 mL/min



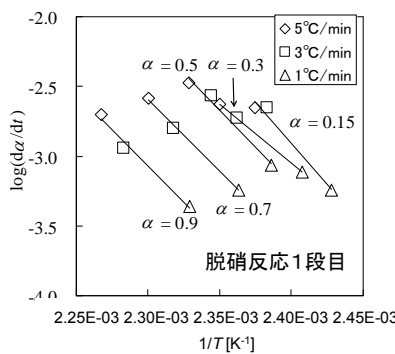
RuNO(NO₃)₃ のTG-DTA試験結果 (昇温速度 5°C/min)

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_\infty - m_0} \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{m_\infty - m_0} \left(\frac{dm}{dt} \right)$$

α: 反応率 [-] m: 時間 t における試料の質量 [mg]
m₀: 初期質量 [mg] m_∞: 終点質量 [mg]

表 RuNO(NO₃)₃ の熱分解特性データ

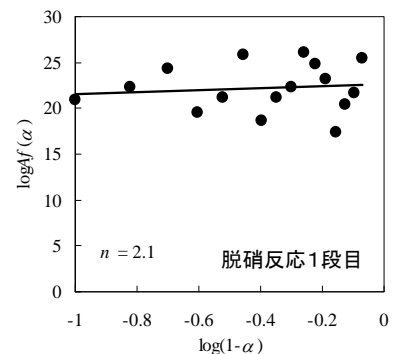
	A[s ⁻¹]	E _a [kJmol ⁻¹]	反応熱 [kJmol ⁻¹]	n [-]
1段目	8.6 × 10 ²²	203 ± 20	-52	2.1
2段目	1.5 × 10 ¹⁶	150 ± 12	-48	11
3段目	2.9 × 10 ⁷	102 ± 13	-52	1.6



RuNO(NO₃)₃ のE_aの算出

$$\log\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \log[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{2.303RT}$$

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad n: \text{反応次数} [-]$$



RuNO(NO₃)₃ のAおよびnの算出

$$\log[Af(\alpha)] = n \log(1-\alpha) + \log A$$

・RuNO(NO₃)₃は、150°C~300°Cの温度範囲で脱硝熱分解反応を生じ、300°Cまでにほぼ全量がRuO₂に熱分解することがわかった。
・RuNO(NO₃)₃の熱分解反応速度定数および反応熱を取得した。これらを組み合わせることで、熱分解反応の進展を推察できる見通しを得た。

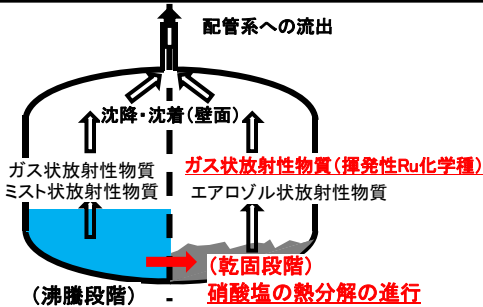
・複数元素硝酸塩混合系での熱分解特性データ取得。
・熱分解反応の進展とNO_xの発生挙動及びルテニウム移行挙動の関連性の検討。

※本研究は「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究に関する協定」(JAEA、JNFL、JNESで締結)に基づき実施しているものである。

硝酸ニトロシルルテニウムの熱分解に伴う揮発性ルテニウムの放出挙動

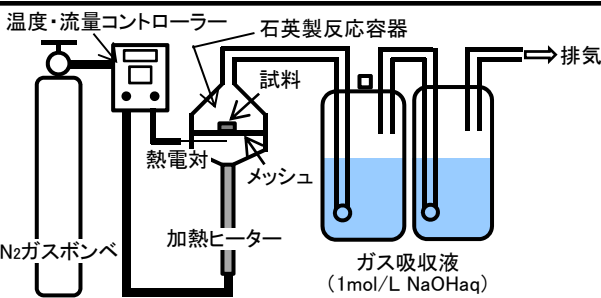
Study on Release Behavior of Volatile Ruthenium Species with Thermal Decomposition of Ruthenium (III) nitrosyl nitrate
 燃料サイクル安全研究ユニット ○阿部 仁、真崎智郎、渡邊浩二、田代信介、山根祐一、天野祐希、吉田一雄、内山軍蔵

概要: 高レベル濃縮廃液貯槽の冷却機能喪失により誘引される恐れがある高レベル濃縮廃液の沸騰・乾固時の放射性物質の放出挙動の定量的把握に資するため、廃液中に溶存すると考えられるルテニウム硝酸塩の熱分解に伴う揮発性ルテニウム化学種の放出特性データを取得した。



高レベル濃縮廃液の蒸発・乾固事象の進展の様子

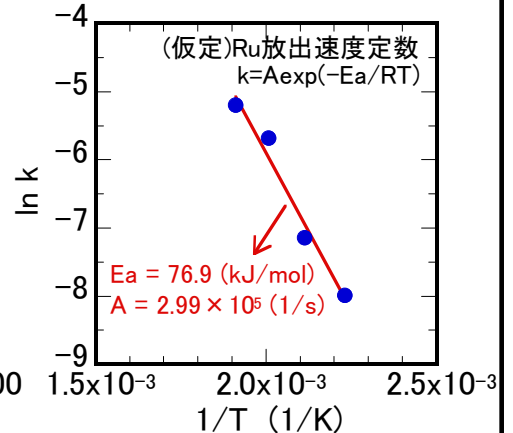
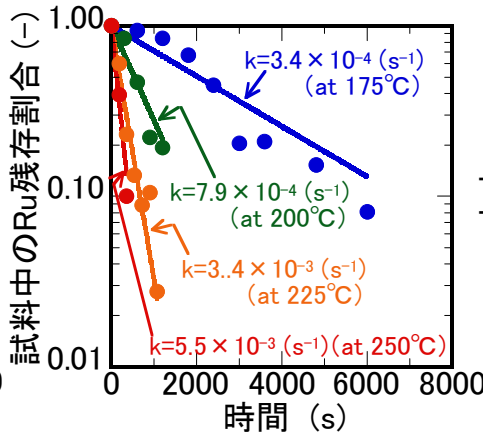
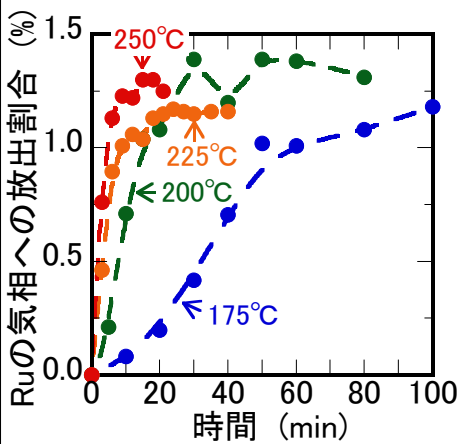
- 高レベル濃縮廃液中の元素のうち、ルテニウム (Ru) は揮発性を有するため、公衆への影響評価上重要。
- 沸騰段階におけるRuの放出率は別途ビーカースケールの基礎試験にて取得。
- 乾固段階では廃液中のRu硝酸塩の熱分解が進行。
 ⇒ Ru硝酸塩の熱分解に伴いRuが放出されるか否かを確認。
 ⇒ Ruの放出割合を推定するため、Ruの放出速度定数を導出。



実験装置の概要

試験方法:

- ①硝酸ニトロシルルテニウム (RuNO(NO₃)₃) 約0.3gを秤量し、アルミ皿 (13mmφ×3.3mmh) に入れ装置にセットする。
- ②加熱ヒーターから、一定流量、一定温度に制御したN₂ガスを試料の底面から直接給気 (温度は試料直下の熱電対で測定・制御)。給気N₂ガス温度をパラメータとして試験実施。
- ③試料から放出されたRu種を含んだガスをガス吸収液にて吸収。
- ④一段目のガス吸収液を一定時間毎に一定量サンプリング。
- ⑤サンプリング液中のRu存在量をICP-MSにて定量。



RuNO(NO₃)₃の熱分解に伴うRuの放出速度定数(k)の導出結果

初期条件: $T, Ru_s (= Ru_{si}), Ru_r (= 0)$

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$Ru \text{ 放出速度} = \frac{\Delta Ru_r}{\Delta t} = k Ru_s$$

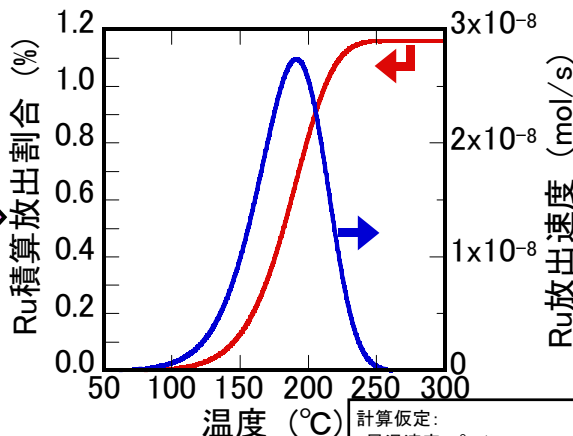
$$Ru_s = Ru_s - \Delta Ru_r$$

$$Ru_r = Ru_r + \Delta Ru_r$$

$$Ru \text{ 積算放出割合} = \frac{Ru_r}{Ru_{si}} \times 100$$

$$T = T + \Delta T \times \Delta t$$

Rus: 乾固物中のRu (mol) (Rusi: 初期量)
 Rur: 気相へのRu移行量 (mol)
 t: 時間 (s) (Δt: 時間幅)



計算仮定:
 ・昇温速度: 1°C/min
 ・最大積算放出割合: 1.16%

RuNO(NO₃)₃の熱分解に伴うRuの放出挙動推察結果

まとめ:

- RuNO(NO₃)₃の熱分解によりRuの放出が生じることを確認。
- 熱分解反応に伴うRuの放出速度定数を導出した。
- 昇温に伴うRuの放出挙動を推察した (推察した結果は、模擬廃液・乾固物を用いたビーカー規模試験で測定されたRu放出挙動と矛盾のないものであった。)
- 別試験で実施している熱分析装置を用いた同熱分解反応速度導出結果との比較検討を予定。

※本研究は「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究に関する協定」(JAEA、JNFL、JNESで締結)に基づき実施しているものである。

発表①:「再処理廃液に含まれる硝酸塩の熱分析」

Thermal Analysis of Nitrates in Fuel Reprocessing Waste
燃料サイクル安全研究ユニット ○天野祐希、渡邊浩二、鈴木慎也、田代信介、山根祐一、阿部 仁、吉田一雄、内山軍藏

発表②:「硝酸ニトロシルルテニウムの熱分解に伴う揮発性ルテニウムの放出挙動」

Study on Release Behavior of Volatile Ruthenium Species with Thermal Decomposition of Ruthenium (III) nitrosyl nitrate
燃料サイクル安全研究ユニット ○阿部 仁、真崎智郎、渡邊浩二、田代信介、山根祐一、天野祐希、吉田一雄、内山軍藏

1. 緒言

再処理施設リスクの評価手法の確立には、頻度は極めて低いが影響の大きいと考えられる事象や、リスク評価上重要な事象の評価に必要なデータの取得が重要な課題として挙げられている¹⁾。高レベル濃縮廃液(以下、「廃液」という。)中には様々な核種が溶解しており、崩壊熱による温度上昇を防止するために廃液は常に冷却されている。しかし、何らかの原因によって同機能が喪失した場合には廃液温度の上昇により廃液の沸騰・乾固が生じ、廃液中に溶解している各核種の放出が引き起こされる恐れがある。原子力機構では、これらの事象発生時の各元素の放出・移行データの取得を目的とした試験研究を行っている。廃液の乾固が進行する段階(沸騰晩期～乾固段階)では、昇温に伴って廃液中に存在する各元素硝酸塩の熱分解が生じる。また、別途実施している模擬廃液や実廃液を用いた加熱試験では、まさしくこの温度領域において、揮発性を有し公衆への影響評価上重要な元素である Ru の顕著な放出が観察されている。したがって、高レベル濃縮廃液の蒸発・乾固事象における Ru の放出挙動を定量的に把握するためには、この段階での Ru 硝酸塩の熱分解特性とそれに伴う Ru の放出特性を関連づけて検討することが重要であると考えられる。そこで、Ru の硝酸塩である硝酸ニトロシルルテニウム($\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$)を測定対象とし、示差熱-熱重量分析(以下、「TG-DTA」という。)装置及び小規模試験装置を用いることで、同硝酸塩の昇温に伴う熱分解特性データ(熱分解反応熱、熱分解反応速度定数)(発表①)及び熱分解に伴う Ru 放出特性データ(Ru 放出速度、放出速度定数)(発表②)をそれぞれ取得した。上記データと廃液乾固物中の元素組成等の情報を組み合わせることで、廃液乾固物の温度履歴とそれに伴う Ru の放出履歴を見積もることが可能となるものと期待される。

2. 再処理廃液に含まれる硝酸塩の熱分析(発表①)

2.1 試験装置及び試験方法

TG-DTA 装置は、熱重量測定(TG)と示差熱分析(DTA)とを組み合わせることで単一の装置で同時に測定するものであり、これによって熱分解に伴う吸熱熱量と重量変化量を同時に測定することができる。TG-DTA 装置はリガク(株)製の熱分析装置 TG8120 を使用した。約 3mg の硝酸ニトロシルルテニウムを試料容器に入れ、50mL/min の清浄・乾燥空気で掃気しながら熱分析装置にて昇温速度 1、3、5°C/min で室温から 500°C まで試験をそれぞれ行い、重量変化および発生熱量を同時に測定した。DTA では、熱分解ガスが試料と共存すると試料の熱分解反応に対して影響を及ぼすことが報告されているため、試料容器には蓋をせず解放とした条件で測定をおこなった。

2.2 結果及び考察

硝酸ニトロシルルテニウムの熱分解反応は、重量変化と分子量の対応関係から約 150°C までの脱水反応と、150~300°C における脱硝反応で構成されると考えられる。TG 曲線の時間微分曲線(以下、「DTG 曲線」という。)および DTA 曲線を見ると、150~300°C において 3 つのピークが存在していた。これらのピーク位置が全てほぼ一致していることから、脱硝反応は 3 段階の反応であると推定した。各昇温速度について、DTG 曲線に対して Friedman の方法を適用することで、各反応段階の反応速度定数を取得した。また、DTA 曲線を積分することで、各反応段階の反応熱を取得した。今後は、他元素の硝酸塩の熱分解反応に

ついて反応速度定数および反応熱を取得し、乾固物中の元素組成等の情報を組み合わせることで、廃液乾固物の温度履歴とそれに伴う Ru の放出履歴を評価する予定である。

3. 硝酸ニトロシルルテニウムの熱分解に伴う揮発性ルテニウムの放出挙動(発表②)

3.1 試験装置及び試験方法

原子力機構が有する小規模試験装置を用いた。本装置では、加熱ヒーターによって温度及び流量を制御した雰囲気ガスを、試料を内部に設置した石英製の反応容器の底面から上向きに供給する。雰囲気ガスは、試料から放出された Ru を同伴した状態で反応容器の後段に設置されたガス吸収液中に導入され、ガス吸収液による吸収を経た後、排気される。反応容器に供給される雰囲気ガスの温度は試料の直下に設置された熱電対で測定され、温度・流量コントローラーによって一定温度に制御される。ガス吸収液を時間毎に一定量にサンプリングし、Ru 濃度の経時変化を測定した。測定対象とする Ru 硝酸塩としては、硝酸ニトロシルルテニウム ($\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$) を用い、約 0.3g をアルミ皿 (13mmφ × 3.3mmh) に入れ反応容器内に設置した。試料への雰囲気ガスの供給流量は 5L/min とし、サンプリングしたガス吸収液中の Ru 量は ICP-MS にて定量した。

3.2 結果及び考察

時間経過とともにガス吸収液中の Ru 濃度が増加した。ガス吸収液中の Ru 濃度変化から Ru の気相への放出割合を求めたところ、試料の加熱温度が高くなるに従って放出割合の増加割合が大きくなることがわかった。加熱温度が高くなることで $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ の熱分解反応速度が速くなり、それに付随して揮発性の Ru 化学種の放出速度も速くなったことによるものと考えている。一方で Ru の放出割合は、加熱温度によらず 1.0% から 1.5% の範囲で一定値 (以下、「最大積算放出割合」) に達することがわかった。各温度の Ru の放出割合からそれぞれの Ru の放出速度定数を求めるとともに、Ru の放出がアウレニウス型の一次反応形に従うと仮定することで、Ru の放出に係る活性化エネルギー (E_a) と頻度因子 (A) を導出した (結果: $E_a=76.9\text{kJ/mol}$ 、 $A=2.99 \times 10^5\text{s}^{-1}$)。これらを用いることによって異なる昇温速度条件でも、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ の熱分解に伴う Ru の放出速度や放出量の時間変化を見積もることが可能になる。導出した E_a 及び A の妥当性を確認するため、これらを組み合わせることで昇温に伴う Ru 放出速度を計算した (仮定: 昇温速度: $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、最大積算放出割合: 1.16% (各加熱温度条件における最大積算放出割合の平均値))。その結果、Ru 放出速度は約 150°C から増大し、 200°C 弱の温度でピークを示した後、 250°C 付近まで徐々に低下するという結果となった。これは、模擬廃液を用いたビーカー規模試験での Ru 放出割合測定結果と矛盾のない結果であった。今後は TG-DTA 装置を用いた各硝酸塩の熱分解試験結果とも関連づけて検討していく予定である。

※本研究は「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究に関する協定」(JAEA、JNFL、JNES で締結)に基づき実施しているものである。

1) 原子力安全基盤機構 (JNES)、日本原燃 (JNFL)、日本原子力研究開発機構 (JAEA)、原子力安全研究協会 (NSRA) 共催、「核燃料サイクル施設でのリスク情報活用に関するワークショップ」(平成 20 年 1 月)