# 高レベル濃縮廃液の沸騰乾固事故の研究
# （1）模擬廃液を用いた $NO_2$，NO および $O_2$ 生成挙動の検討

Study on the boiling and drying accident of HLLW (1)$NO_2$, NO and $O_2$ generation from simulated HLLW

*小玉 貴司[1]，衣旗 広志[1]，熊谷 幹郎[2]，鈴木 和則[2]，林 慎一郎[2]，松岡 伸吾[2]
[1]日本原燃株式会社，[2]株式会社 UI 技研

再処理工場における高レベル濃縮廃液（HLLW）の沸騰乾固事故時に $NO_2$ および NO が生成し，揮発性 Ru の環境放出に影響を与える。このため，28 種類の化合物を含む六ヶ所再処理工場の HLLW を模擬した廃液を用いて，これらガスの生成速度を測定するとともに，昇温速度によらない数個のアレニウス型の式を用いて近似した。NOx に付随する $O_2$ 生成速度についても予測可能とした。

**キーワード**：ルテニウム，窒素酸化物，酸素，高レベル廃液，再処理

## 1. 緒言

揮発性 Ru の環境放出に至る LPF 評価では，水，硝酸，亜硝酸，$NO_2$，NO および $O_2$ により直接的または間接的影響を受ける可能性があるため，これらの物質との共存状態を知る必要がある。$NO_2$ と NO では揮発性 Ru への影響が異なるが，既往の研究[1)]では分離測定せず NOx として扱われていた。本報告では，模擬廃液から生成する $NO_2$ および NO の挙動を熱分析装置およびガス分析装置により分離測定し，生成速度を数個のアレニウス型の式を用いて近似するとともに，随伴する $O_2$ 生成速度についても予測可能とした。

## 2. 実験

熱分析装置を用いて一定速度で 600℃まで昇温し，生成する $NO_2$ および NO 濃度を測定した。昇温速度は実機の崩壊熱密度を踏まえ 0.2，1 ℃/min とし，他研究との比較および加速のために 5 ℃/min のデータも取得した。

## 3. 結果および考察

### 3-1. $NO_2$ および NO 生成挙動の検討

$NO_2$，NO 濃度の測定結果を図 1 に示す。各生成パターンを便宜的に数個の群によるアレニウス型の式を用いて表示することを試みた。$NO_2$ の 400℃以下の生成を 5 群で近似し，NO については，350 および 500 ℃付近に観察されるピークを 2 群で近似した。昇温開始からの時刻 $t$ min における NOx 生成の起源となる廃液中の第 $i$ 群物質量をその含有窒素のモル数 $M^i(t)$ mol/m$^3$ で表すと(1)式となる。

$$\frac{dM^i(t)}{dt} = -A_i \exp\left[-\frac{E_i}{R\left[\theta(t)+273.15\right]}\right] M^i(t) \qquad (1)$$

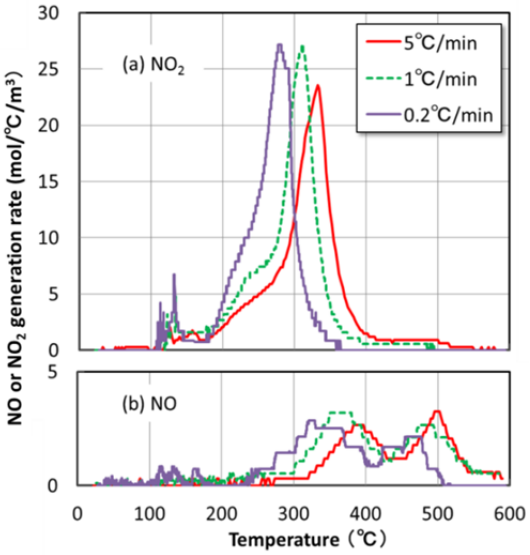


図 1　$NO_2$，NO 濃度の測定結果

(1)式の $A_i$ および $E_i$ は頻度因子および活性化エネルギー，$\theta$ は時刻 $t$ min における温度 ℃であり，$\theta(t)=rt+\theta(t)$，$r$ は一定の昇温速度，である。(1)式の解 $M^i(t)$ の時間微分が第 $i$ 群からの NOx（NO または $NO_2$）生成速度に等しいため，全体の NOx 生成速度 $R_T(t)$ は(2)式で与えられる。

$$R_T(t) = -\sum_i \frac{dM^i(t)}{dt} = -\sum_i M^i(0)\frac{d}{dt}\exp\left\{-A_i\int_0^t \exp\left[-\frac{E_i}{R\left[\theta(t')+273.15\right]}\right]dt'\right\} \qquad (2)$$

### 3-2. $O_2$ 生成挙動の検討

硝酸塩の分解に伴って NOx だけではなく $O_2$ も生成する。Nd 硝酸塩を例に挙げると，分解して $NO_2$ または NO を生成する反応は，(3)式および(4)式となる。

$$Nd(NO_3)_3 \rightarrow 2Nd_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2 \qquad (3)$$

$$4Nd(NO_3)_3 \rightarrow 2Nd_2O_3 + 12NO + 9O_2 \qquad (4)$$

$O_2$ の生成モル数は $NO_2$ 生成モル数の 1/4，NO 生成モル数の 3/4 である。これはⅢ価金属の例であるが，NOx と $O_2$ の生成割合は，価数変化がある Ru を除き，金属の価数に依存しない。また，硝酸の熱分解にもこの関係を適用できる。したがって，$NO_2$ および NO 生成速度から $O_2$ 生成速度を予測可能とした。

**参考文献**

[1]天野，渡邊，田代他，日本原子力学会和文論文誌，**14**，p86，2015.

*Takashi Kodama[1], Hiroshi Kinuhata[1], Mikio Kumagai[2], Kazunori Suzuki[2], Shin-itiro Hayashi[2], Shingo Matsuoka[2]
[1]Japan Nuclear Fuel Limited, [2]UI Sciences Inc.