高レベル濃縮廃液の沸騰乾固事故の研究
（2）模擬廃液から生成する NO_2 および NO の生成源

Study on the boiling and drying accident of HLLW

(2)Sources of NO_2 and NO generated from heated simulated HLLW

*衣旗 広志[1]，小玉 貴司[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ため、硝酸塩の分解と NOx 生成の関係を定量的に検討した。

キーワード：ルテニウム，熱分解，触媒分解，高レベル廃液，再処理

1. 緒言

HLLW の温度上昇に伴い NOx が連続的に放出され，硝酸塩は酸化物となる。11 種類の主要な化合物（Fe, Ni, Sr, Zr, Mo, Ru, Pd, Cs, Ce, Nd, Gd 硝酸塩）を含む模擬廃液（SHLLW）を加熱して乾固させ，乾固物の純水への溶解性（溶解する場合，硝酸塩が残存）を利用し，硝酸塩の分解と NOx 生成の関係を定量的に検討した。

2. 実験

SHLLW 120 mL を加熱し，180℃および 300℃までの昇温で得られた乾固物を試料とした。昇温速度は沸騰開始から 180℃までは 0.14～0.17 ˚C/min，180～300 ℃は 0.9 ℃/min とした。微粉砕した試料を 10～20 mg 採取し，室温の純水に混合して 10 min 間超音波処理した。この液を公称孔径 0.45 μm のミリポアフィルタでろ過し，ろ液中の金属を ICP-AES または ICP-MS で定量した。

3. 結果および考察

結果を図 1 に示す。180 ℃までの昇温の結果，Zr，Ru および Pd 硝酸塩は水溶解性がなく殆どが酸化物になっており，この過程で硝酸根が何らかの形で放出されたことを意味している。その全量が NOx に転換したと仮定すると，680 mol/m^3 となる。前発表(1)の結果によれば，180 ℃までの実測の NOx 生成量は 140 mol/m^3 であった。上記の期待される NOx 生成量よりも 540 mol/m^3 少なく，NOx 以外の含窒素気体あるいは硝酸として放出されたと考えられる。含窒素気体の候補は N_2O および N_2 であるが，水の蒸発・濃縮によって，液相の硝酸濃度は高く，温度は 180 ℃に近いため，廃液中は強酸化性雰囲気であり，NO よりも還元の進んだ N_2O および N_2 が生成する可能性は小さい。したがって，540 mol/m^3 は硝酸として放出されたと考えられる。

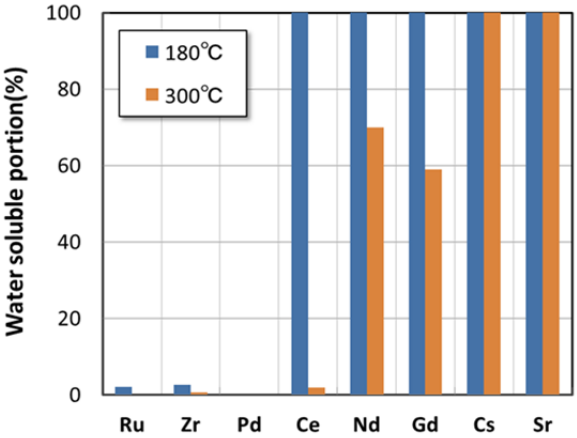

図 1　各硝酸塩の 180 および 300℃での水溶解性

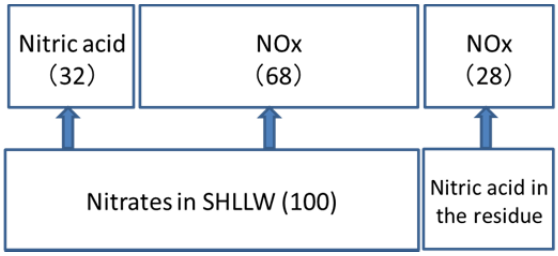

図 2　硝酸塩の変換経路および NOx 生成経路（硝酸塩中の窒素量を 100 とする）

次に 180 ℃以上の NOx 生成を検討した。180 ℃までに Zr, Ru および Pd 硝酸塩の分解は殆ど完了している。180 ℃以上で期待できる NOx 生成源は，これら以外の硝酸塩と考えると，窒素の合計量は SHLLW の組成から 1,540 mol/m^3 となる。この窒素が全て NOx に変化すると仮定しても，その量は 1,540 mol/m^3 である。一方，180～600℃で実測された NOx 生成量は，2,340－140＝2,200 mol/m^3 であり，窒素の合計量よりも 660 mol/m^3 多い。この差は硝酸塩以外の窒素源から生成していることになる。窒素源としては硝酸しかないため，硝酸の分解反応が起こっていると推測される。結果的に NOx 生成量は各硝酸塩中の窒素のモル数から算出される値に近づくことがわかった。この推定を確認するために，単一硝酸塩（Zr，Pd，Ce）の硝酸溶液および硝酸の共存しない粉末試料を調製し，5 ℃/min で 600℃まで昇温した時の NOx 生成量を測定した。各溶液からの NOx 生成量は硝酸塩中の窒素が全て NOx に転換した場合の量の各々1.2, 4.1 および 1.6 倍であった。一方，粉末では各々0.62，0.28 および 1.0 倍であった。これらの結果は溶液中で硝酸分解が起こっていることを明示している。SHLLW 中の硝酸塩の変換経路および NOx 生成経路を図 2 に示す。

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