



再処理廃液の沸騰模擬ツールの開発

Development of Simulation Tool for
Boiling Event of Reprocessed Radioactive Liquid Waste

石川 淳 吉田 一雄

Jun ISHIKAWA and Kazuo YOSHIDA

安全研究センター

サイクル施設等安全研究ユニット

Fuel Cycle Safety Research Unit

Nuclear Safety Research Center

November 2011

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

© Japan Atomic Energy Agency, 2011

再処理廃液の沸騰模擬ツールの開発

日本原子力研究開発機構 安全研究センター
サイクル施設等安全研究ユニット
石川 淳、吉田 一雄

(2011年9月9日受理)

日本原子力研究開発機構では、核燃料施設の確率論的安全評価手法の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。その中で再処理廃液の沸騰時の物性値の変化を模擬するツールを開発した。再処理施設の機器では、万一、冷却機能が喪失した場合、放射性物質の崩壊熱により内包する溶液（廃液を含む）の温度が上昇し沸騰に至る。このような場合、機器内気相部への放射性物質の移行量が増加し、その移行挙動を評価するには、廃液の温度、硝酸濃度など廃液の物性値が必要となる。開発したツールは、モル沸点上昇の原理に基づき再処理廃液の沸騰、濃縮過程を模擬している。モデルの検証のため実廃液を用いた沸騰実験を解析した。その結果、廃液の硝酸濃度及び温度等の挙動を比較的精度良く計算できることを確認した。

Development of Simulation Tool for
Boiling Event of Reprocessed Radioactive Liquid Waste

Jun ISHIKAWA and Kazuo YOSHIDA

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

(Received September 9, 2011)

Development of accident consequence analysis method has been under carried out at Japan Atomic Energy Agency as a part of research activities for development of probabilistic safety assessment method of nuclear fuel facilities. A computer tool has been developed to simulate boiling event of reprocessed liquid waste which is postulated to be occurred caused by the loss of cooling function at a fuel reprocessing plant. Thermodynamic properties of boiling and condensed nitric acid aqueous solution containing radioactive waste are necessary to assess quantitatively the amount of radioactive materials transferring to gas phase. The developed tool simulates boiling and condensation process of liquid waste based on the ebullioscopy. A simulation study of experimental result has been carried out and it was demonstrated that behavior of temperature and concentration of nitric acid of liquid waste are simulated well.

Keywords: Spent Fuel Reprocessing Plant, Radioactive Liquid Waste, Accident Consequence Analysis, Boiling Event, Simulation Tool

目次

1. はじめに	1
2. 再処理廃液の沸騰の模擬に必要な機能	3
3. 計算モデルの概要	5
3.1 初期濃度の設定	5
3.2 沸点上昇度	5
3.3 塩析出の模擬	6
3.4 塩の脱水現象の模擬	6
3.5 沸騰時の蒸発速度	7
3.6 貯槽内気相部の模擬及び貯槽外への移行量	8
3.7 貯槽内の蒸気上昇速度	9
3.8 Ru 放出量	10
4. 実験データに基づく検証計算	15
4.1 CEA 実験の概要	15
4.2 廃液の組成の推定	15
4.3 計算結果	15
5. まとめ	22
参考文献	23
付録 入力データ	24

CONTENTS

1 . Introduction	1
2 . Key functions for simulation of boiling behavior of reprocessed liquid waste	3
3 . Description of simulation model	5
3.1 Set up of initial concentration of solute	5
3.2 Degree of boiling point elevation	5
3.3 Hydration of salting-out	6
3.4 Dehydration of hydrated salts	6
3.5 Vaporization speed	7
3.6 Thermodynamics of vapor phase and	8
3.7 Vapor velocity from boiling surface	9
3.8 Ru transfer to vapor phase	10
4 . Verification with experimental data	15
4.1 Overview of boiling experiment conducted by CEA	15
4.2 Estimated composition of actual radioactive liquid waste	15
4.3 Simulation results	15
5 . Summary	22
Reference	23
Appendix Sample Input	24

1. はじめに

日本原子力研究開発機構では、核燃料施設の確率論的安全評価手法の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。再処理施設の機器には、放射性物質の崩壊熱により内包する溶液（廃液を含む）の温度が上昇するものがあり、このような機器では、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、この冷却機能が喪失した場合は、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と考えられるが、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。このような事象での気相部への放射性物質の移行挙動を評価するには、廃液の温度、硝酸濃度など廃液の物性値が必要となる。そのため事故影響評価手法の整備の一環として、再処理廃液の沸騰時の物性値の変化を模擬する計算ツールを開発した。

再処理廃液には、難揮発性化学種と揮発性化学種が含まれる。沸騰濃縮段階での放射性物質の気相部への移行のメカニズムとしては、液面での気泡の破裂によって生成される飛沫のうち比較的小さい粒径の液滴のエアロゾル化と、揮発性化学種の温度上昇に伴う気化による移行が想定される⁽¹⁾。特に、揮発性化学種である Ru は、沸騰が進み溶液が乾固に至る過程では大量に気相部に移行することが知られている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。このような再処理廃液の沸騰濃縮時の放射性物質の気相部への移行量を精度良く評価するためには、沸騰濃縮に伴う硝酸水溶液の硝酸濃度や廃液温度など熱水力パラメータの変化を定量的に求める必要がある。このために沸騰模擬ツールを作成した。

2章及び3章では、模擬ツールの主要な機能とそれを実現するための計算モデルについて述べる。4章で実廃液を用いた沸騰実験のデータを用いて、模擬ツールの解析性能の検証を試みた結果を示す。

This is a blank page.

2. 再処理廃液の沸騰の模擬に必要な機能

作成した沸騰模擬ツールの主要な計算項目と計算に必要な機能を以下に示す。計算モデルの詳細は3章で示す。本ツールは、貯槽内の再処理廃液の沸騰開始から完全蒸発に至るまでの沸騰濃縮現象での気相部の蒸気圧力(雰囲気組成)、温度、硝酸濃度、液位、存在量等の変化などを計算する。以下にツールの概要を示す。

- 初期の廃液組成及び容積、タンク内径、廃液への付加熱量を入力で与え、硝酸水溶液または塩を含む硝酸水溶液の沸騰段階に着目した計算を行う。なお、現状では、乾固後の熱的挙動は模擬できない。
- 沸騰時の硝酸と水の蒸発量(モル数)は、蒸気圧(温度及び硝酸濃度に依存)の比に従うとして、計算する。
- 塩の硝酸水溶液への溶解度は水への溶解度と同様と仮定し、硝酸塩の析出を模擬する。
- 硝酸解離度を計算するとともに溶解している硝酸塩の完全電離を仮定し、沸点上昇度を計算する。これにより廃液の温度挙動を模擬する。
- 沸騰までの塩の結晶水の脱水を考慮して(遷移段階の脱水は未考慮)、廃液中の水分量を計算する。
- 気相内の混合蒸気(水及び硝酸)の蒸気圧から状態方程式を用いて蒸気密度を求め、ガス上昇速度を計算する。
- Ru 放出は、廃液からのニトロシル Ru 錯体の酸化に伴う放出(酸濃度が影響)を想定する。
- 沸騰時の以下のパラメータの沸騰の進展に伴う変化を計算する。

液相部：硝酸濃度(モル濃度、モル分率、質量分率等)、水及び塩濃度、沸点上昇、
水溶液体積、水位、物量(モル数、質量)、塩の溶解度など

気相部：組成(硝酸及び水の分圧)、濃度、タンク内蒸気上昇速度、RuO₄の総揮発量、
容器外への移行など

再処理プロセスに関わる解析では、化学種間の複雑な化学反応を取り扱う必要があることから、一般的に気液平衡などの化学平衡を仮定した手法が採用されている。本ツールが対象とする沸騰現象は、非平衡な現象であるので、平衡を仮定した手法ではなく、質量及びエネルギー保存など熱バランスを考慮し、硝酸水溶液の沸騰時の物性値変化を模擬する手法を用いた。溶解する塩の沸騰現象に及ぼす影響としては、塩溶解に伴う沸点上昇と結晶水の解離による希釈効果、溶解度データに基づく塩析出の3つが考慮する必要があるが、現状では、塩溶解に伴う硝酸解離度への影響、酸濃度上昇や塩析出の促進などの塩析効果については考慮していない。これには、溶解度データの精度向上や完全電離の仮定の妥当性検討を含めた塩析効果に関わる評価手法の構築が必要であり、実験データの取得と合わせて、継続して検証/高度化を進める予定である。

以上の模擬ツールの要件を実現するために整備すべき解析機能の概要を以下に示す。

(1) 物性値

再処理廃液の沸騰濃縮現象を考慮するため、以下のような幅広い温度範囲及び硝酸濃度に適用可能な物性値情報を用いる。なお、硝酸水溶液は、沸騰蒸留により共沸状態(濃度が質量分率で68wt%、モル濃度で約14mol/L相当)まで濃縮されることから、この濃度範囲を網羅した物性値計算ライブラリを構築した。

- ・ 硝酸及び水の蒸気圧の物性値情報 (適用範囲：硝酸濃度 0～80wt%, 温度 100℃～125℃)
- ・ 硝酸水溶液の密度の物性値情報 (適用範囲：硝酸濃度 0～100wt%, 温度 20℃～100℃)
- ・ 硝酸と水の蒸発潜熱の物性値情報 (硝酸は物性値推定法より構築)
- ・ 蒸気密度の物性値情報は、状態方程式を用いて蒸気圧から算出
- ・ 硝酸水溶液の解離定数の物性値情報 (0wt%～共沸まで、沸点)

(2) 初期濃度の設定

廃液中に含まれる硝酸及び硝酸塩化学種の物量は、組成情報に基づき設定する。廃液の初期体積及びそれらの物量をもとに水量を算出する。また、塩溶解は体積膨張を伴うが、その膨張の度合いは、廃液組成などで異なるので、ここでは容積と密度から算出した廃液の総重量から、廃液組成及び容積から得られる硝酸、塩及び塩結晶水の物量を差し引き水の物量を算出し、これらの情報をもとに、廃液中の硝酸、水、塩等の物量(質量、モル数)や濃度(モル濃度及び質量分率等)、そして、体積、液位、など主要なパラメータの初期条件を設定する。

(3) 廃液沸騰時温度

溶液温度は、モル沸点上昇の原理に基づき計算する。沸点上昇度は、重量モル濃度(=溶質のモル数/溶媒質量)と水のモル沸点上昇(=0.515[K・kg/mol])の積で与えられる。ここで、硝酸水溶液中の硝酸(HNO₃)は、電解質なので、溶質のモル数計算には硝酸の解離を考慮する必要がある。硝酸は水に溶解すると、一部がH⁺とNO₃⁻に解離する(HNO₃ ⇌ H⁺ + NO₃⁻)。例えば、希薄水溶液の場合は完全に解離するが、硝酸濃度が上昇すると電離され難くなり解離度(電離度)が低下する。また、熱解離反応は吸熱反応であるので温度が高いほど解離度が上昇する傾向がある。このような特性をモデル化する。

(4) 塩析出モデル

再処理廃液が沸騰し、濃縮が進むと溶液中に溶解する塩が析出する。硝酸水溶液中での溶解度についてのデータは乏しいので、試みとして再処理廃液に含まれる代表的な無機塩の水に対する溶解度の文献記載値のうち最大温度での溶解度を用いて濃縮に伴う塩の溶解量を計算する。

(5) 沸騰時の蒸発速度

再処理廃液の沸騰時の硝酸及び水の蒸発は、硝酸濃度及び温度に応じた硝酸の飽和蒸気圧(硝酸濃度範囲 20～80wt%、温度範囲 40～125℃)及び水の飽和蒸気圧の比で蒸発すると仮定した。硝酸の蒸発潜熱は、任意の温度における飽和蒸気圧を基に、ヒルデブランドの法則を佐藤が蒸発潜熱に適用した式(5)を用いて算出する。このようにして求めた硝酸及び水の減少量から、硝酸濃度、塩の溶解度等のパラメータの値を更新する。これを継続することにより、沸騰時の酸濃縮現象の事故進展を模擬する。

3. 計算モデルの概要

以下に、2章で挙げた機能を実現するための計算モデルの概要を記す。

3.1 初期濃度の設定

沸騰模擬ツールで考慮できる硝酸塩化学種を表 3.1 に示す。廃液中に含まれるこれらの化学種及び硝酸の物量は、組成情報から算出可能だが水についての情報はない。また、塩溶解により体積は膨張するが、その度合いは、廃液組成などによって異なり、検討は困難である。それ故、容積と密度から算出した廃液の総重量から、廃液組成及び容積から得られる硝酸、塩及び塩結晶水の物量を差し引き水の物量を算出する。これら情報をもとに、廃液中の硝酸、水、塩等の物量(質量、モル数)や濃度(モル濃度及び質量分率等)、そして、体積、水位などの主要なパラメータの初期条件を設定する。

3.2 沸点上昇度

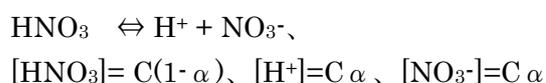
溶液中に不純物が多く含まれると沸点が上昇する。溶液の沸点上昇度は、重量モル濃度(=溶質のモル数/溶媒質量)と水のモル沸点上昇(=0.515[K・kg/mol])の積で与えられる。

$$\text{沸点上昇度} = 0.515[\text{K} \cdot \text{kg/mol}](\text{水}) \times \text{溶質のモル数} / \text{溶媒(水)質量}[\text{kg}]$$

ここで、硝酸水溶液中の硝酸は、電解質なので、溶質のモル数計算には硝酸の解離を考慮する必要がある。硝酸 HNO_3 は水に溶解すると、一部が H^+ と NO_3^- に解離する($\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$)。例えば、表3.2 に示すように希薄水溶液の場合は完全に解離するが、硝酸濃度が上昇すると電離され難くなり解離度(電離度)が低下する。また、熱解離反応は吸熱反応であるので温度が高いほど解離度が上昇する傾向がある(圧力にも影響し、圧力低下で解離度は増加する傾向あり)。

解離度の定義

HNO_3 の初期濃度を $C[\text{mol/L}]$ とすると、平衡時の濃度関係は



となる。ここで解離度は $\alpha = [\text{H}^+]/[\text{HNO}_3]_{\text{初期}}$ で定義される。表 3.2 に 25°Cにおける硝酸解離度を示す。表に示すように、硝酸濃度上昇に伴い解離度は低下する。また、温度上昇に伴い解離度は上昇する傾向がある。

硝酸解離度の計算モデル

硝酸の解離定数 pK_a (対数表記)は、改訂第4版化学便覧基礎編 II-322 に $\text{pK}_a = -1.8$ と記載されている、なお解離係数は平衡定数なので、解離度とは定義が異なるので注意を要する。

解離定数 $\text{K}_a = [\text{H}^+][\text{NO}_3^-]/[\text{HNO}_3]$ とすると $\text{pK}_a = -\log_{10}\text{K}_a = -1.8$ となり、 $\text{K}_a = 10^{1.8} = 63.095 \approx 63.1$ 。ここで $[\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-]$ の濃度を $X[\text{mol/L}]$ 、解離なしの初期の硝酸濃度を $C[\text{mol/L}]$ とおくと

$$K_a = [H^+][NO_3^-]/[HNO_3] = X^2/(C-X)$$

の関係となり、平衡状態における[H⁺](= [NO₃⁻])の濃度は2次方程式の解として算出できる。

$$\rightarrow X^2 + 63.1X - 63.1C = 0 (X > 0) \text{の解は、} X = \frac{-63.1 + \sqrt{63.1^2 - 4 \times 63.1C}}{2}$$

硝酸水溶液の溶質のモル数(重量モル濃度計算に必要)=[H⁺]+[NO₃⁻]+[HNO₃] = 2X+(C-X)=X+Cとなり、これを沸点上昇度計算に用いる。

上記の計算モデルを用いて、硝酸水溶液のモル濃度と沸点の関係を求め、実測値⁽⁷⁾と比較した結果を図3.1に示す。解離定数 pK_a = -1.8 (図中の解離モデル修正前)では、高濃度(8M以上)における解離度が極端に低下するため沸点を過大評価する。そこで、高濃度の溶液にも適用可能なように、高濃度時の沸点データに合うような解離定数を求めた結果を表3.2に示す。

計算モデルでは、表3.3に示した8M以上の解離係数を硝酸のモル濃度:Cの4次の多項式(下式)で近似して解離係数を算出している。

モル濃度 C ≤ 8mol/L の場合 : K_a=63.0957

モル濃度 C > 8mol/L の場合 : K_a= 0.0478X⁴ - 2.4534X³ + 48.252X² - 432.28X + 1493.9

上記の修正式による解離係数に基づく沸点の図3.1の「解離モデル修正後」として示す。データ修正(8mol/L以上)モデルにより高濃度での計算精度が向上した。

3.3 塩析出の模擬

表3.4に示すように硝酸塩の溶解度データはあまり多くない。沸騰による濃縮に伴う塩の析出量は、塩の硝酸水溶液への溶解度が水と同等であると仮定し、また、沸騰事象を対象している理由から水に対する溶解度の文献記載値の最大値を用いた。また、溶解度データがないものは析出しないとし、析出すると計算された塩の量は、廃液中に溶解する物量(モル濃度等)から差し引き、沸点上昇度計算から除外している。表3.3に示す溶解度データは単独元素の水に対するものであること、析出物の水和数も不明であるなど計算に必要な物性値が不足している。計算精度向上には実験に基づく評価手法の検証が必要である。

3.4 塩の脱水現象の模擬

Fe(NO₃)₃ · 9H₂O など硝酸塩に付随する結晶水は、温度上昇による脱水で溶液を希釈させ硝酸濃度に影響する。塩の脱水現象は、以下に示すように沸騰前と沸騰晩期後半の溶液から乾固物への遷移段階に起こると考えられる。現状では沸騰前の脱水現象のみモデル化している。

1) 100℃以下(沸騰開始前)での脱水

Mn、Ni、Cd、Fe、Crの硝酸塩結晶水は、以下に示すように分解し、全てまたは一部の結晶水

が離脱すると考えられる。本ツールでは、廃液が沸騰するまでの結晶水分解に伴う溶液の希釈を模擬した。なお、初期の結晶水の水和数は、廃液の初期温度と模擬廃液作成時の添加物の情報⁽²⁾、⁽³⁾を参考に入力で与える。

- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100°C以下で水和数変化：6→1)
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100°C以下で水和数変化：6→2)
- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (100°C以下で水和数変化：9→0)
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (100°C以下で水和数変化：9→0)
- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (類似元素と同様と仮定すれば 100°C以下で水和数変化)

2) 100°C以上(沸騰開始後)での脱水

100°C以上では以下の脱水現象が起こると考えられ、遷移段階は現象を溶液系として取り扱えないことから、本段階での脱水は考慮していない。

- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (130°Cまでに脱水)
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (250°Cまでに脱水)
- $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ (140°Cまでに脱水)
- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (150°Cまでに脱水)
- $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Rh}(\text{NO}_3)_2$ (類似元素 Pd と同様と仮定、150°Cまでに脱水)
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (150°Cまでに脱水)
- $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (200°Cまでに脱水)
- $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (類似元素 Nd と同様と仮定、200°Cまでに脱水)
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}(\text{NO}_3)_3$ (類似元素 Nd と同様と仮定、200°Cまでに脱水)
- $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (類似元素 Nd と同様と仮定、200°Cまでに脱水)
- $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (類似元素 Nd と同様と仮定、200°Cまでに脱水)
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (200°Cまでに脱水)
- $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (300°Cまでに脱水)
- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (類似元素 Gd と同様と仮定、300°Cまでに脱水)

3.5 沸騰時の蒸発速度

水への付加熱量を $Q[\text{J/s}]$ (入力データ)とすると硝酸及び水の蒸発量は、濃度及び温度に応じた飽和蒸気圧の比で蒸発すると仮定した。各蒸気圧を計算するための2つのオプションを設けている。一つは、表 3.5 に示す硝酸水溶液(硝酸濃度範囲 20~80wt%、温度範囲 40~125°C)の硝酸及び水の飽和蒸気圧⁽⁶⁾から求めるオプションである。もう一つは、図 3.2 に示す実廃液の硝酸活量の実測値から求めるオプションである。

時間 dt 間に蒸発する硝酸及び水の質量 ($dm_{\text{HNO}_3}[\text{g}]$ 及び $dm_{\text{H}_2\text{O}}[\text{g}]$) 及び蒸発潜熱、分子量、蒸気圧の間に以下の2式が成り立つ。 dm_{HNO_3} 及び $dm_{\text{H}_2\text{O}}$ はこれを連立させて計算する。

$$\text{廃液への付加熱による蒸発量} \quad : \quad Qdt = L_{\text{HNO}_3} \times dm_{\text{HNO}_3} + L_{\text{H}_2\text{O}} \times dm_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{蒸気圧の比に従い硝酸及び水が蒸発} \quad : \quad \frac{P_{\text{HNO}_3}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{dm_{\text{HNO}_3}}{X_{\text{M}_{\text{HNO}_3}}} / \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{M}_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

- dm_{HNO_3} : 硝酸の蒸発量[g]
- $dm_{\text{H}_2\text{O}}$: 水の蒸発量[g]
- Q : 水への付加熱量[J/s]
- dt : 時間間隔[s]
- P_{HNO_3} : 硝酸の蒸気圧[Pa]

P_{H_2O}	:	水の蒸気圧[Pa]
L_{HNO_3}	:	硝酸の蒸発潜熱[kJ/kg]
L_{H_2O}	:	水の蒸発潜熱[kJ/kg]
XM_{HNO_3}	:	硝酸の分子量[g/mol]
XM_{H_2O}	:	水の分子量[g/mol]

ここで、硝酸の蒸発潜熱は、任意の温度における蒸気圧が既知であるので、ヒルデブランドの法則を佐藤が蒸発潜熱に適用した次式を用いて計算する(物性値推定法)。次式は、無極性液体に適用可能な式で、硝酸溶液では精度が低い可能性があるため今後の改良が必要である。

$$\frac{L}{T} = 23.61 \left(\frac{P}{T} \right)^{-0.119}$$

L : 蒸発潜熱[cal/g·mol=cal/mol]

T : 温度 [K]

これらの式より廃液からの硝酸及び水の減少量を求め、熱水力パラメータのデータを更新する。これを継続することにより、沸騰時の酸濃縮現象の事故進展の計算を行う。

3.6 貯槽内気相部の模擬及び貯槽外への移行量

貯槽内気相は、沸騰進行に伴う水位低下を考慮し、貯槽形状及び液相の体積変化から計算する。気相の初期組成、液相からの硝酸水溶液(硝酸及び水蒸気)の蒸発速度から状態方程式を用いて、等圧(大気圧)を仮定し、雰囲気組成、混合蒸気の密度、反応容器外への硝酸及び水蒸気の移行量を計算する。計算手順を以下に示す。

基本式

状態方程式 $PV_g = n_i RT$

P [Pa], V [L], T [K], n_i : 物質 i のモル数、気体定数 R [Pa · L/mol/K]= 8.31×10^3

計算条件

- ・ 全圧 P [Pa] : 大気圧(初期の雰囲気組成及び分圧は、硝酸水溶液の蒸気圧に従うと仮定)
- ・ V_g : 気相体積[m³] → 入力で与える貯槽体積から液相体積を差し引いたものが気相体積
- ・ V_1 : 等圧条件下で dt 間の溶液蒸発を反映した後の気相部の理論体積(外部放出計算前)
- ・ T : 気相温度[K] = 液相温度と等しいと仮定
- ・ 雰囲気中の硝酸と水のモル数 :

全圧 $P_{tot} =$ 硝酸と水蒸気の分圧の和 $= P_{g,H_2O} + P_{g,HNO_3}$

水蒸気 : $P_{g,H_2O} V_g = n_{g,H_2O} RT$ 、硝酸 : $P_{g,HNO_3} V_g = n_{g,HNO_3} RT$

蒸発による液相中の物質変化量の計算

気相部に移行する水及び硝酸のモル数変化量は、液相部での硝酸及び水の蒸発による液相での減少分を dm_{H_2O} 及び dm_{HNO_3} と分子量から次式で与えられる。

$$\Delta n_{g,H_2O} = dm_{H_2O} / XM_{H_2O}$$

$$\Delta n_{g,HNO_3} = dm_{HNO_3} / XM_{HNO_3}$$

気相部のモル数の増加は

$$n'_{g,H_2O} = n_{g,H_2O} + \Delta n_{g,H_2O}$$

$$n'_{g,HNO_3} = n_{g,HNO_3} + \Delta n_{g,HNO_3}$$

気相部への硝酸と水の移行による分圧と全圧変化は

$$\text{水蒸気} : P'_{g,H_2O} V_g = n'_{g,H_2O} RT$$

$$\text{硝酸} : P'_{g,HNO_3} V_g = n'_{g,HNO_3} RT$$

$$P'_{tot} = P'_{g,H_2O} + P'_{g,HNO_3}$$

気相圧力は大気圧に保持されるとして貯槽から外部へ放出される体積($\Delta V = V_1 - V_g$)を計算する。

$$P'_{tot} \times V_g = \text{大気圧} \times V_1 \quad (\text{ボイルの法則})$$

外部へ放出される水蒸気と硝酸のモル数は、気相部での完全混合を仮定し次式で計算する。

$$\Delta n_{g,H_2O} = n_{g,H_2O} \times \Delta V / V_1$$

$$\Delta n_{g,HNO_3} = n_{g,HNO_3} \times \Delta V / V_1$$

外部への放出分を差し引いて、硝酸と水蒸気のモル数及び分圧、全圧を更新し、気相部の硝酸及び水蒸気の濃度(質量分率、モル濃度)を算出し、次のタイムステップに進む。

3.7 貯槽内の蒸気上昇速度

貯槽内の蒸気上昇速度は、硝酸及び水の蒸発量を用いて以下で計算する。

$$v_{upflw} = \dot{v}_{tot} / A_{floor} = \left(\frac{dm_{HNO_3} + dm_{H_2O}}{\rho_g} \right) / A_{floor}$$

ここで蒸気密度 ρ_g は、雰囲気組成情報から状態方程式を用いて求める。

$$\rho_g = \rho_{g,HNO_3} + \rho_{g,H_2O} = P_{HNO_3} XM_{HNO_3} / R / TK + P_{H_2O} XM_{H_2O} / R / TK$$

v_{upflw}	: タンク内の蒸気上昇速度[m/s]
\dot{v}_{tot}	: 蒸発する硝酸と水の体積流量[m ³ /s]
dm_{HNO_3}	: 硝酸の蒸発量[kg]
dm_{H_2O}	: 水の蒸発量[kg]
ρ_g	: 硝酸と水の混合蒸気密度[kg/m ³]
ρ_{g,HNO_3}	: 硝酸の蒸気密度[kg/m ³]
ρ_{g,H_2O}	: 水の蒸気密度[kg/m ³]
R	: 気体定数 [Pa · L/mol/K]=8.31 × 10 ³

TK : 雰囲気温度[K]
 A_{floor} : タンクの床面積[m³]

3.8 Ru 放出量

硝酸水溶液中で加温されたRu^{III} (NO)錯体の酸化によるRuO₄ 生成及び雰囲気への揮発速度は、Sasahiraの式⁽²⁾・⁽³⁾を用いて計算する。この式の適用の上限の硝酸濃度は8mol/L以下であり、高濃度へ適用できない可能性がある。

$$\frac{dr_{\text{Ru(VIII),aq}}}{dt} = 1.2 \times 10^{10} a_{\text{HNO}_3}^{1.5} \exp(0.3c_{\text{HNO}_3,\text{aq}}) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

r(Ru(VIII)) : Ru(VIII)の気相への移行量[mol/L]
 a_{HNO3} : 硝酸活量[-]
 c(HNO3) : 硝酸濃度[mol/L]
 E : 活性化エネルギー(E=1.3x10⁵[J/mol])
 R : 気体定数(R=8.31[J/mol/K])
 T : 温度 [K]

硝酸活量は、図 3.2 に示す文献(9)に記載の実廃液の気液平衡実験の結果⁽¹⁰⁾を基に算出された硝酸活量係数から計算している。

表3.1 沸騰模擬ツールで考慮できる硝酸塩化学種

H ₃ PO ₄	RbNO ₃	CsNO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Ba(NO ₃) ₂
MoO ₂	Cr(NO ₃) ₃	Tc	Mn(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃
Ru(NO ₃) ₂	Rh(NO ₃) ₃	Pd(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂	AgNO ₃
SnO ₂	Sb ₂ O ₃	Cd(NO ₃) ₂	ZrO(NO ₃) ₂	Te ₂ O ₃ (OH)NO ₃
Y(NO ₃) ₃	La(NO ₃) ₃	Ce(NO ₃) ₃	Pr(NO ₃) ₃	Nd(NO ₃) ₃
Sm(NO ₃) ₃	Eu(NO ₃) ₃	Gd(NO ₃) ₃	Np(NO ₃) ₅	U(NO ₃) ₆
Pu(NO ₃) ₄	Am(NO ₃) ₃	Cm(NO ₃) ₄		

表3.2 25°Cにおける硝酸解離度⁽⁶⁾

硝酸モル濃度[mol/L]	0	5	10	14
解離度 α[-]	1.0	0.809	0.501	0.260

表 3.3 硝酸水溶液の沸点に合うように補正した解離係数及び解離定数

モル濃度[mol/L]	Ka[-]	pKa[-](対数表示)
1.0	63.096(修正なし)	1.8(修正なし)
2.0	同上	同上
3.0	同上	同上
4.0	同上	同上
5.0	同上	同上
6.0	同上	同上
7.0	同上	同上
8.0	同上	同上
9.0	37.857	1.578
10.0	18.923	1.277
11.0	12.619	1.101
12.0	6.310	0.800
13.0	3.155	0.499
14.0	3.155	0.499

表 3.4 硝酸塩の溶解度データ

化学種	溶解度 [g/100g-H ₂ O]	文献	化学種	溶解度 [g/100g-H ₂ O]	文献
H ₃ PO ₄	84.79 50°C, a)	[1]	AgNO ₃	88 100°C, a)	[1]
RbNO ₃	81.9 100°C, a)	[1]	SnO ₂	-	[1]
CsNO ₃	66.3 100°C, a)	[1]	Sb ₂ O ₃	8.50E-4 25°C, a)	-
Sr(NO ₃) ₂	50.8 100°C, a)	[1]	Cd(NO ₃) ₂	82.3 80°C, a)	[1]
Ba(NO ₃) ₂	25.6 100°C, a)	[1]	ZrO(NO ₃) ₂	-	-
Mo 金属	0.14 30°C, a)	[2]	Te ₂ O ₃ (OH)NO ₃	-	-
Cr(NO ₃) ₃	47.5 35°C, a)	[1]	Y(NO ₃) ₃	66.6 60°C, a)	[1]
Tc	-	-	La(NO ₃) ₃	75.04 60°C, a)	[1]
Mn(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	83.3 75°C,	[1]	Ce(NO ₃) ₃	176 30°C, a)	[2]
Fe(NO ₃) ₃	51.18 45°C, a)	[1]	Pr(NO ₃) ₃	75.2 60°C, a)	[1]
Ru(NO ₃) ₂	-	-	Nd(NO ₃) ₃	75.34 80°C, a)	[1]
Rh(NO ₃) ₃	-	-	Sm(NO ₃) ₃	58.95 25°C, a)	[1]
Pd(NO ₃) ₂	58.1 100°C, a)	[1]	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	193	[2]
Ni(NO ₃) ₂	69.2 100°C, a)	[1]	Gd(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	190	[2]

[1] : 化学便覧基礎編

[2] : Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition(2006-2007).

右肩文字 : 文献記載値の最大温度, a):無水物の値

Mn(NO₃)₂ は、脱水により 100°C以下で水和数が変化 6→1、Ni(NO₃)₂ は、脱水により 100°C以下で水和数が変化 6→2

Cd(NO₃)₂ は、脱水により 100°C以下で水和数が変化 9→0

表 3.5 硝酸-水 2 成分系での硝酸及び水の蒸気圧 (8)

硝酸の重量 百分率AWT%		20		25		30		35		40		45		50		55		60		65		70		80	
		硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水
温度/°C																									
40	—	47.5	—	44	0.11	41	0.2	37.7	0.36	33.5	0.68	29.3	1.13	25	1.82	21.3	3.1	18.1	5.7	15.5	9.65	12.8	24.5	7	
45	—	62	0.09	57.5	0.17	53	0.25	48	0.52	43	0.96	38	1.57	32.5	2.5	28	4.2	23.7	7.55	20	12.6	16.7	32	9.5	
50	—	80	0.13	75	0.25	69	0.42	63	0.75	56	1.35	49.5	2.18	42.5	3.41	36.3	5.68	31	10	26	16.5	21.8	41	12	
55	0.09	100	0.18	94	0.35	87	0.59	79	1.04	71	1.83	62.5	2.95	54	4.54	46	7.45	39	12.8	33	21	27.3	52	15	
60	0.13	128	0.28	121	0.51	113	0.85	102	1.48	90	2.54	80	4.05	70	6.15	60	9.9	51	16.8	43	27.1	35.3	67	20	
65	0.19	162	0.4	151	0.71	140	1.18	127	2.05	114	3.47	100	5.46	88	8.18	76	13	64	21.7	54.5	34.5	44.5	85	25	
70	0.27	200	0.54	157	1	174	1.63	159	2.8	143	4.65	126	7.25	110	10.7	95	16.8	81	27.5	68	43.3	56	106	31	
75	0.38	250	0.77	234	1.38	217	2.26	198	3.8	178	6.2	158	9.6	138	13.9	120	21.8	102	35	86	54.5	70	130	38	
80	0.53	307	1.05	287	1.87	267	3.07	243	5.1	218	8.15	195	12.5	170	18	148	27.5	126	43.5	106	67.5	86	158	48	
85	0.74	378	1.44	352	2.53	325	4.15	297	6.83	268	10.7	240	16.3	211	23	182	34.8	156	54.5	131	83	107	192	60	
90	1.01	458	1.95	426	3.38	393	5.5	359	9	325	13.7	292	20.9	258	29.4	223	43.7	192	67.5	160	103	130	230	73	
95	1.37	555	2.62	517	4.53	478	7.32	436	11.7	394	17.8	355	26.8	315	37.3	272	55	233	83.5	195	125	158	278	89	
100	1.87	675	3.5	628	6.05	580	9.7	530	15.5	480	23	430	34.2	383	47	331	69.5	285	103	238	152	192	330	108	
105	2.5	800	4.65	745	7.9	690	12.7	631	20	573	29.2	520	43	463	58.5	400	84.5	345	124	288	183	231	392	129	
110	—	—	—	—	—	—	16.5	755	25.7	688	37	625	54.5	560	73	485	103	417	152	345	221	270	465	155	
115	—	—	—	—	—	—	—	—	32.5	810	46	740	67	665	90	575	126	495	181	410	262	330	545	185	
120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	84	785	110	685	156	590	218	490	312	393	640	219	
125	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	187	700	260	580	372	469	—	—	

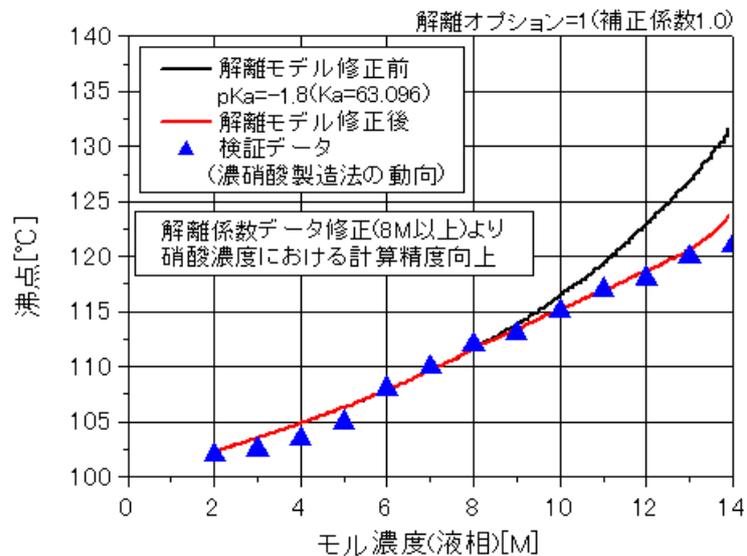


図 3.1 硝酸水溶液のモル濃度と沸点の関係

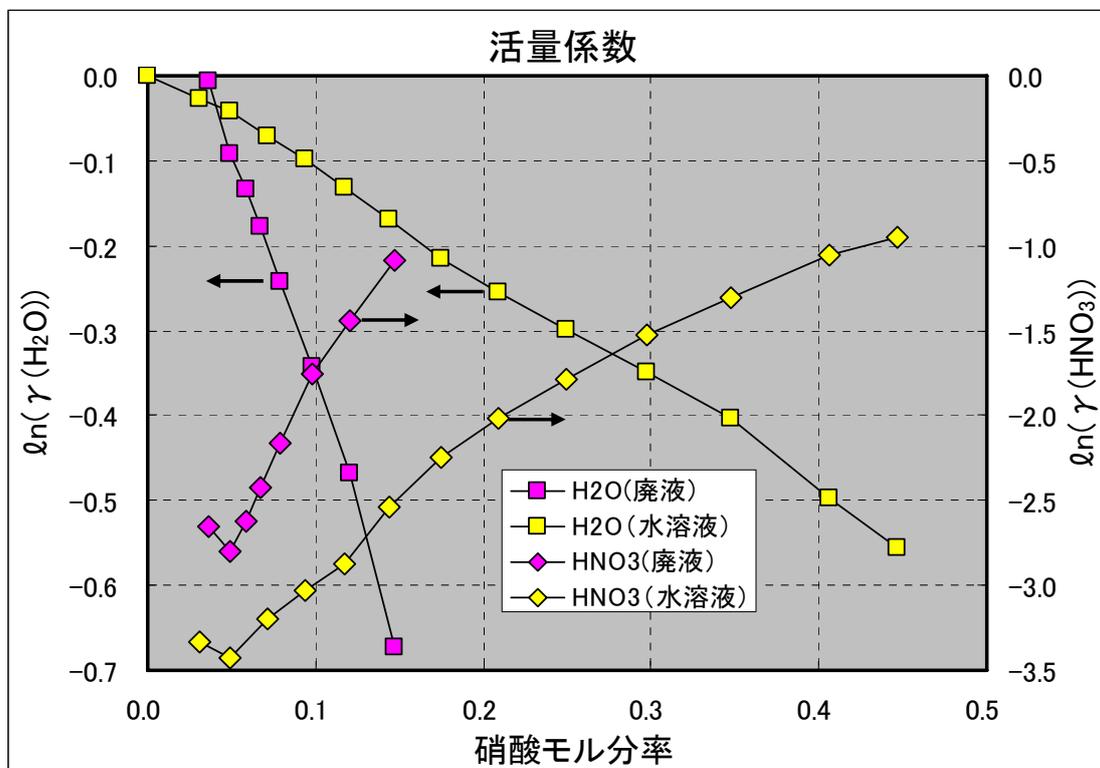


図 3.2 廃液及び硝酸水溶液の硝酸及び水の活量係数

4. 実験データに基づく検証計算

フランス原子力庁（CEA : Commissariat à l’Energie Atomique）の原子力安全防護研究所（IPSN : Institut de Protection et Sûreté Nucléaire）では、再処理廃液の沸騰事象での放射性物質放出に係る影響の評価に資するため、実廃液を用いて沸騰乾固時の放射性物質の移行割合を調べる実験を実施している⁽¹⁰⁾。この実験データを用いて作成した沸騰模擬ツールの模擬性能を検討した。以下に CEA 実験の概要と模擬結果と実験データの比較を示す。

4.1 CEA 実験の概要

実験では、Pu 富化度 5% の MOX の使用済燃料を再処理し、300 [L/t] 相当まで濃縮して得た廃液 400 [mL] を用いている。実験は、沸騰状態の気液平衡を測定するための実験及び廃液が沸騰し乾固するまでの放射性物質の気相への移行量を測定する実験が行われた。後者の実験で用いた装置の概要を図 4.1 に示す。実験で用いた使用済燃料及びそれを再処理して得た廃液の緒言を以下に示す。また、廃液の主要な核種の組成を表 4.1 に示す。

再処理燃料（Pu5% MOX 燃料）：

燃焼度：30,000 [MWday/t]、1550 [日]（4.2 年）冷却

廃液：

発熱密度：6.6 [W/L]、フリー硝酸：1.8 [mol/L]、硝酸根：8.1 [mol/L]

4.2 廃液の組成の推定

表 4.2 に、文献(11)に示されている仏の軽水炉燃料の高レベル濃縮廃液中の放射性物質の組成に係る情報を転載する。これらの情報をもとに表 4.3 に示すような廃液の組成を推定した。各組成の濃度の根拠については表の脚注に示した。

4.3 計算結果

模擬ツールに 4.2 節で推定した廃液中の放射性物質組成を入力し、初期の廃液水分量が実験結果より推定される水分量（347 [g]）に一致するように廃液の密度を 1.195 [g/cm³]と推定した。また、実廃液の発熱量は既知であるが、加熱槽で常時加熱されているため凝縮水体積が実測値に合うように廃液の加熱量を調整し、解析の境界条件とした。この解析でのツールの入力データを付録に示す。解析は、廃液からの硝酸及び水の蒸発量を、硝酸水溶液の分圧のデータを用いて計算するケース a と、実廃液の硝酸活量を基に計算するケース b の 2 ケースを実施した。

図 4.2 に、実測データから換算した凝縮液中の硝酸量の値と計算値の比較を示す。模擬ツールでは、硝酸水溶液の飽和蒸気圧をもとに凝縮液への硝酸の移行量を計算する。図 3.2 に示すように廃液の硝酸活量係数は、放射性物質の硝酸化合物を含むことから、不純物のない硝酸水溶液の活量係数に比べ大きいので、溶液の硝酸濃度が同じ場合、硝酸の気相部での分圧は硝酸水溶液の場合に比べ大きくなる。このため、硝酸水溶液の分圧を用いるケース a では、沸騰状態での気相部の硝酸の蒸気分圧は小さく計算され、凝縮する硝酸量も全般にわたり実測値より計算値が少ない。実廃液の硝酸活量を用いて蒸発量を計算するケース b では、全範囲で、硝酸量をケース a に

比べ多め計算しているが、実測値と比較すると、約 56 時間までは過小評価、それ以降では過大評価になっている。これは、蒸発量の計算に用いる硝酸の蒸発潜熱の不確かさに起因する推察される。

図 4.3 に沸騰に伴う廃液体積の減少の実測値を計算値の比較を示す。ここでの解析では、凝縮水体积が実測値に合うように加熱条件を設定しているため、実測値と計算値は一致するはずであるが、僅かな差異が生じている。これは、100℃までの硝酸水溶液の密度データを外挿して求めた密度を用いて廃液の体積を計算していることに因る。

図 4.4 に廃液の硝酸濃度の比較を示す。図中の推定値は、CEA 実験での気液平衡測定実験での廃液の濃縮度と硝酸濃度の関係及び図 4.2 で示す廃液体積の減少（濃縮度）の実測値から推定した値（推定の詳細は文献(9)を参照のこと）である。ケース a では、沸騰初期で計算値と推定値の一致は良いが、45 時間以降では高めに計算しているのに対して、ケース b では、推定値との一致は良好である。ケース a の推定値との差異は、廃液の濃縮に伴い放射性物質の硝酸塩が析出することによる硝酸基の減少をモデル化していないことに起因していると推察される。これに対してケース b で用いた実廃液の硝酸活量には、塩析効果による硝酸基の減少を反映していると推察される。

図 4.5 に廃液温度の実測値と計算値の変化の比較を示す。ケース a では、廃液の温度が急激に上昇する 60 時間以降、温度を高めに計算しているが、それ以前では、両者の一致は良好である。これに対してケース b では、60～68 時間の間で僅かに過小評価している。これは、図 4.1 に示す凝縮水への硝酸の移行量をこの時間帯で過大評価していることから、廃液中の硝酸量が少なくなり、結果としてモル沸点上昇を過少に計算したためと考えられる。廃液に含まれる硝酸塩の量は、推定値であることを考慮すれば、両ケースとも概ね実測値との一致は良好と判断される。

表 4.1 廃液の組成 (1)

化学種、核種	量	単位
Mo	2.4	g/L
Zr	6.6	g/L
Fe	13.8	g/L
Ru	~0.04	mol/L
Ce ¹⁴⁴ +Pr ¹⁴⁴	5,032	TBq/m ³
Sb ¹²⁵	118	TBq/m ³
Ru ¹⁰⁶ +Rh ¹⁰⁶	4,603	TBq/m ³
Cs ¹³⁴	3,718	TBq/m ³
Cs ¹³⁷	11,255	TBq/m ³
全 α 核種	3,800	TBq/m ³

表 4.2 仏の軽水炉使用済燃料由来の高レベル濃縮廃液の放射性物質組成⁽¹¹⁾

燃料		LWR(日)	LWR(仏)	FBR
燃焼度 /GWdt ⁻¹		28	33	60-80
アクチノイド元素	U	2.29	2.5	2.3
酸化物相当の濃度	Pu	0.15		
	Np	1.8	2	1-2.3
	Am	0.32	0.45	
	Cm	0.07		
FP 元素	Rb	0.62	0.73	
酸化物相当の濃度	Sr	1.67	2.09	
	Y	0.99	1.18	
	Zr	8.4	9.89	
	Mo	8.74	7.98	
	Tc	2.17	2.07	
	Ru	4.83	2.35	
	Rh	0.76	0.38	
	Pd	2.93	1.20	
	Ag Cd In Sn Sb	0.34	0.58	
	Te	1.23	1.56	
	Cs	4.87	5.68	
	Ba	3.38	3.17	
	La	2.61	2.98	
	Ce	4.96	6.51	
	Pr	2.31	2.81	
	Nd	8.11	9.33	
	Pm	0.05	0.21	
	Sm	1.74	1.90	
	Eu	0.39	0.42	
	Gd	0.22	0.24	
FP 元素の合計		61.32	63.30	
空欄：情報なし				

表 4.3 推定した廃液中の化学種組成

成分	濃度[mol/L]	成分	濃度[mol/L]	成分	濃度[mol/L]
HNO ₃ ¹⁾	1.8	P ¹⁾	2.53×10^{-3}	Fe ¹⁾	2.47×10^{-1}
Rb	4.50×10^{-3}	Sr	1.26×10^{-2}	Y	6.99×10^{-3}
Zr ¹⁾	7.24×10^{-2}	Mo ¹⁾	2.50×10^{-2}	Tc	1.11×10^{-2}
Ru ^{1), 4)}	4.04×10^{-2}	Pd	5.94×10^{-3}	Ag ³⁾	6.64×10^{-4}
Cd ³⁾	1.06×10^{-3}	Sn ³⁾	7.54×10^{-4}	Sb ¹⁾	2.46×10^{-5}
Te	6.44×10^{-3}	Cs ¹⁾	2.62×10^{-2}	Ba	1.22×10^{-2}
La	1.13×10^{-2}	Ce ^{1), 4)}	2.94×10^{-4}	Pr	1.05×10^{-2}
Nd	3.41×10^{-2}	Sm	6.66×10^{-3}	Eu ¹⁾	4.71×10^{-4}
Gd	8.04×10^{-4}	U ²⁾	5.53×10^{-3}	Np ²⁾	1.10×10^{-1}
Pu ²⁾	8.80×10^{-3}	Am ²⁾	2.41×10^{-2}	Cm ²⁾	4.10×10^{-3}

注 無印：表 4.1 及び表 4.2 で共通する Mo、Zr 及び Cs の濃度の比の平均値（0.53 倍）で表 4.2 の仏の値を補正して求めた値。

1)：表 4.1 の値を単位換算した値。

2)：U、Np 及び Am は表 4.2 の仏の値、Pu 及び Cm は日本の値を 1.1 倍（Np の比）した値から求めた放射エネルギーの比で、表 4.1 中の α 核種の全放射エネルギー：3800 [TBq/m³]を各核種の放射エネルギーに配分し、モル濃度に換算した値（Pu の同位体比は、238：239：240：241=0.038：0.556：0.273：0.133 を仮定）。

3)：表 4.2 の Ag、Cd、In、Sn、Sb の合計値を文献(3)記載の廃液組成の計算値で比例配分して求めた値。

4)：表 4.1 中の Ce¹⁴⁴+Pr¹⁴⁴ 及び Ru¹⁰⁶+Rh¹⁰⁶ は、それぞれ、全て Ce¹⁴⁴ 及び Ru¹⁰⁶ と仮定。

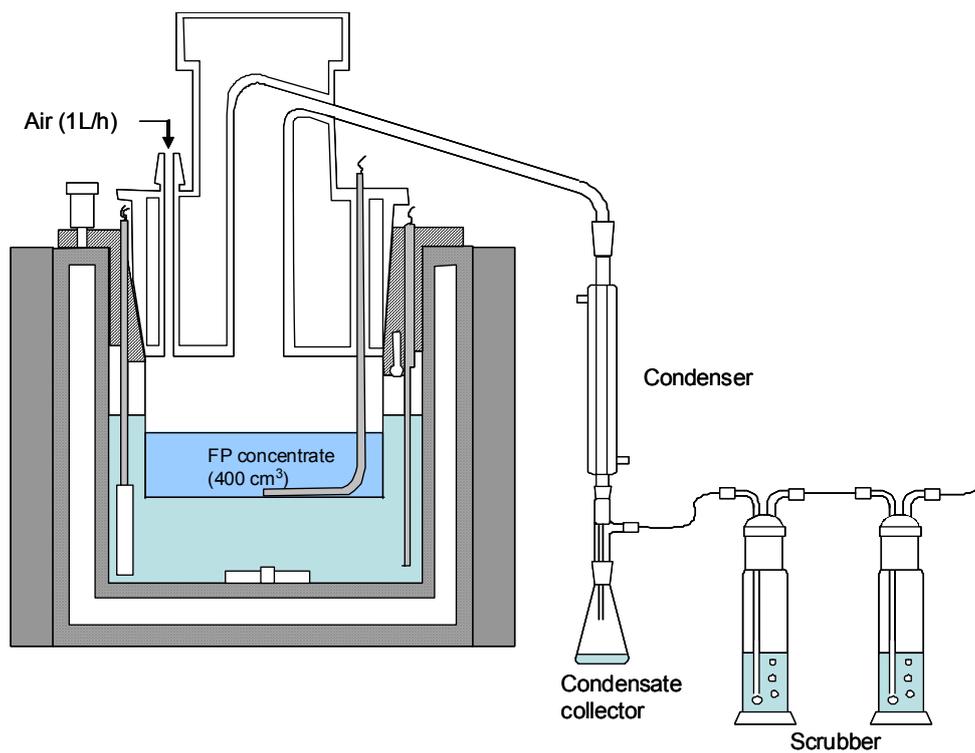


図 4.1 沸騰乾固事象の実験装置

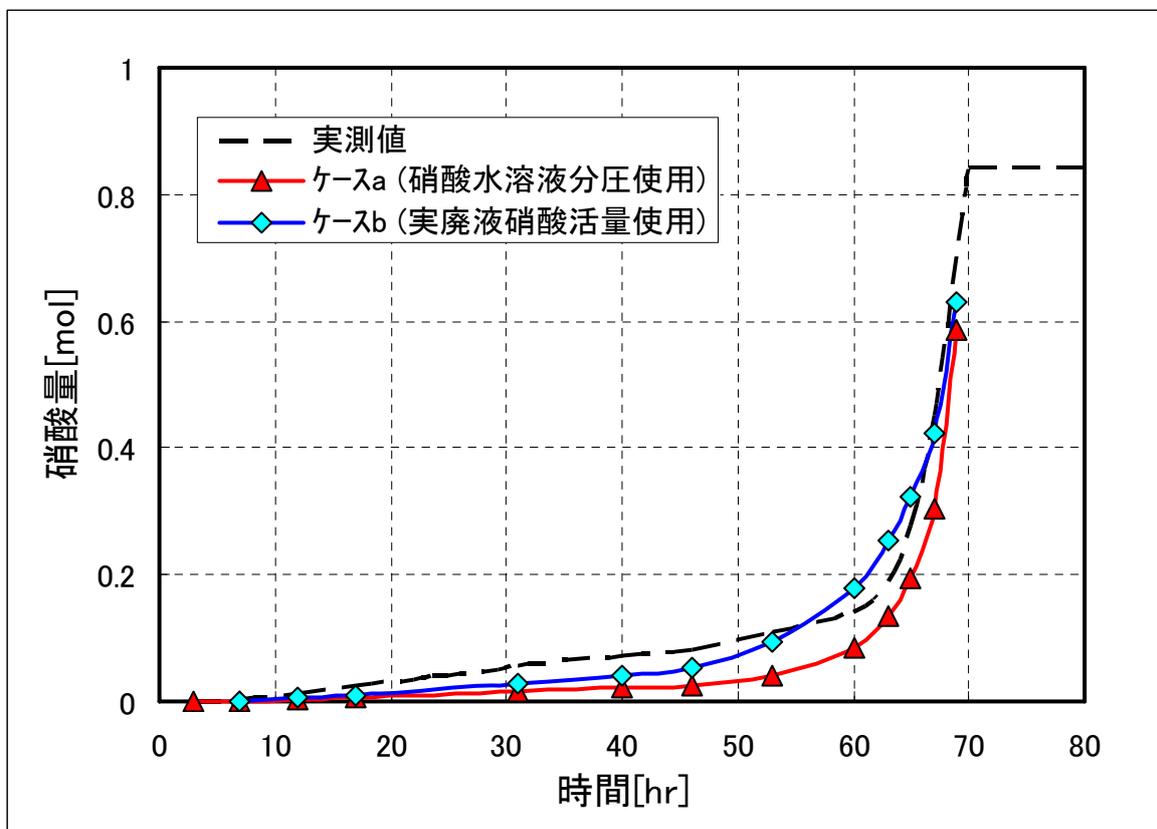


図 4.2 凝縮液の硝酸量の実測値と計算値の比較

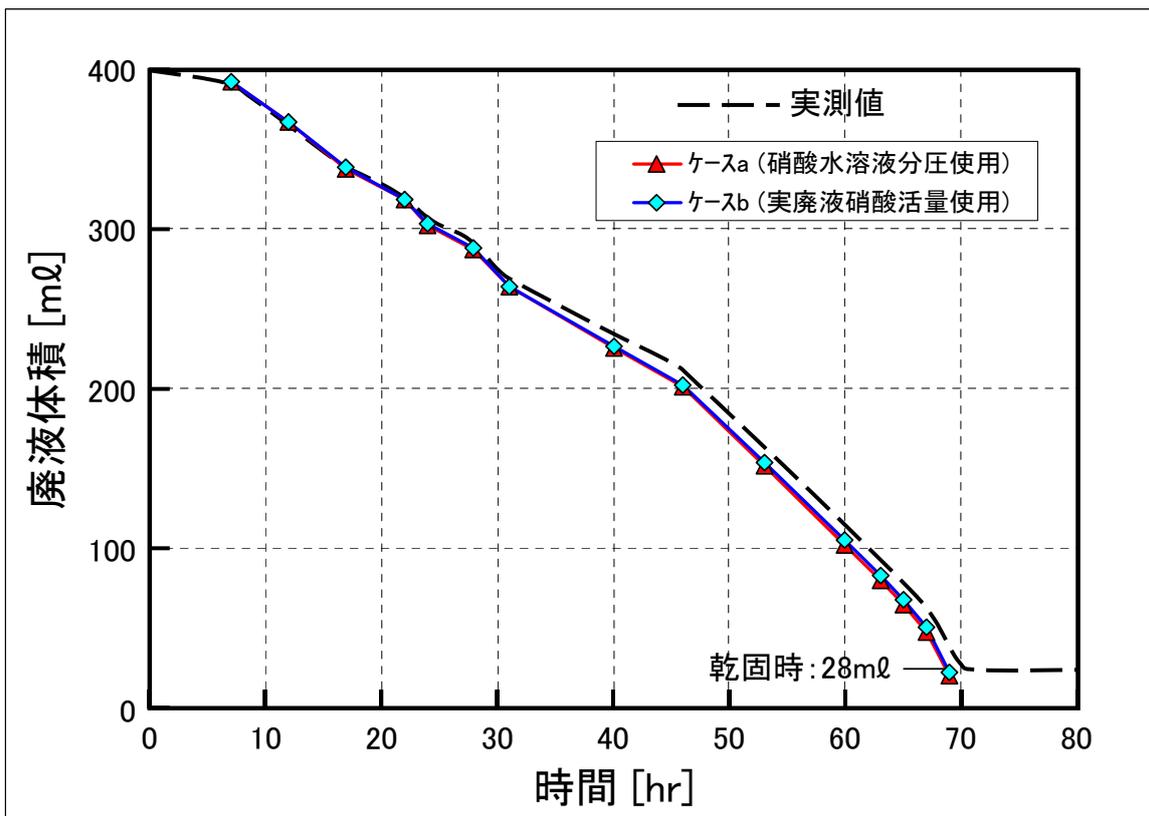


図 4.3 廃液の濃縮の実測値と計算値の比較

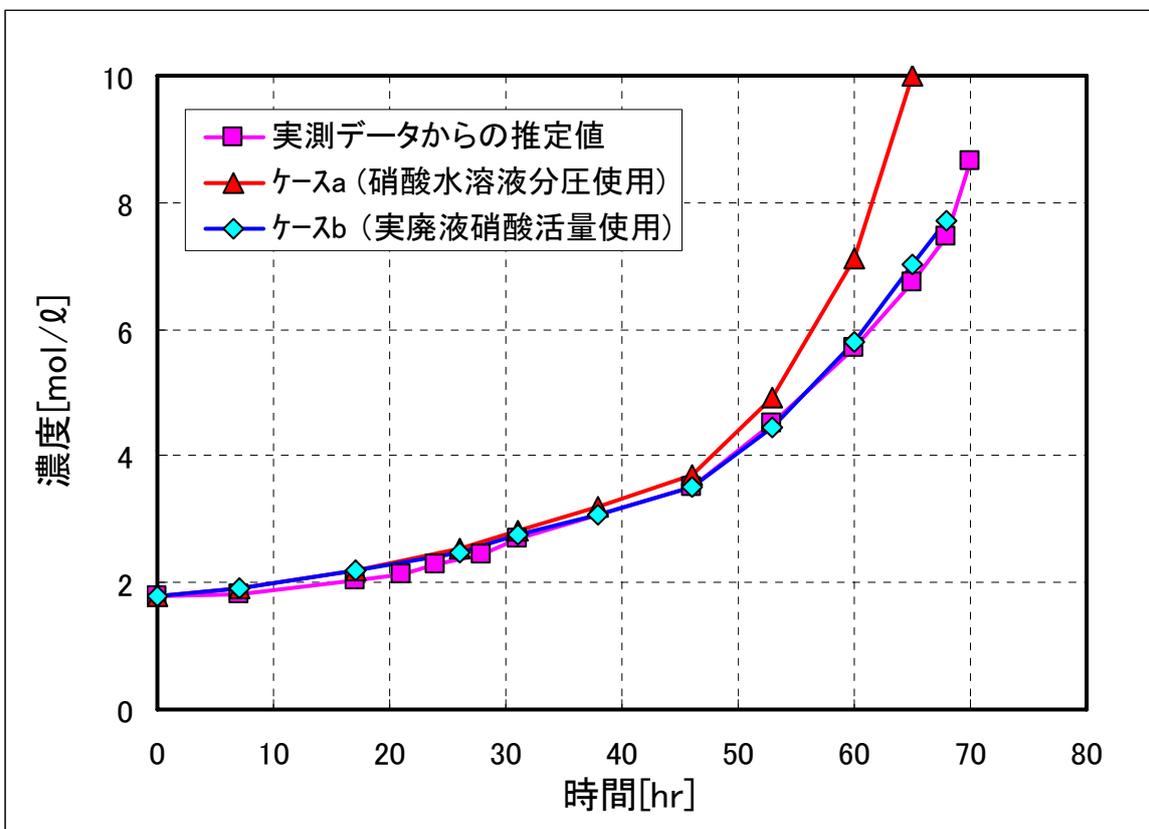


図 4.4 廃液の硝酸濃度の実測データからの推定値と計算値の比較

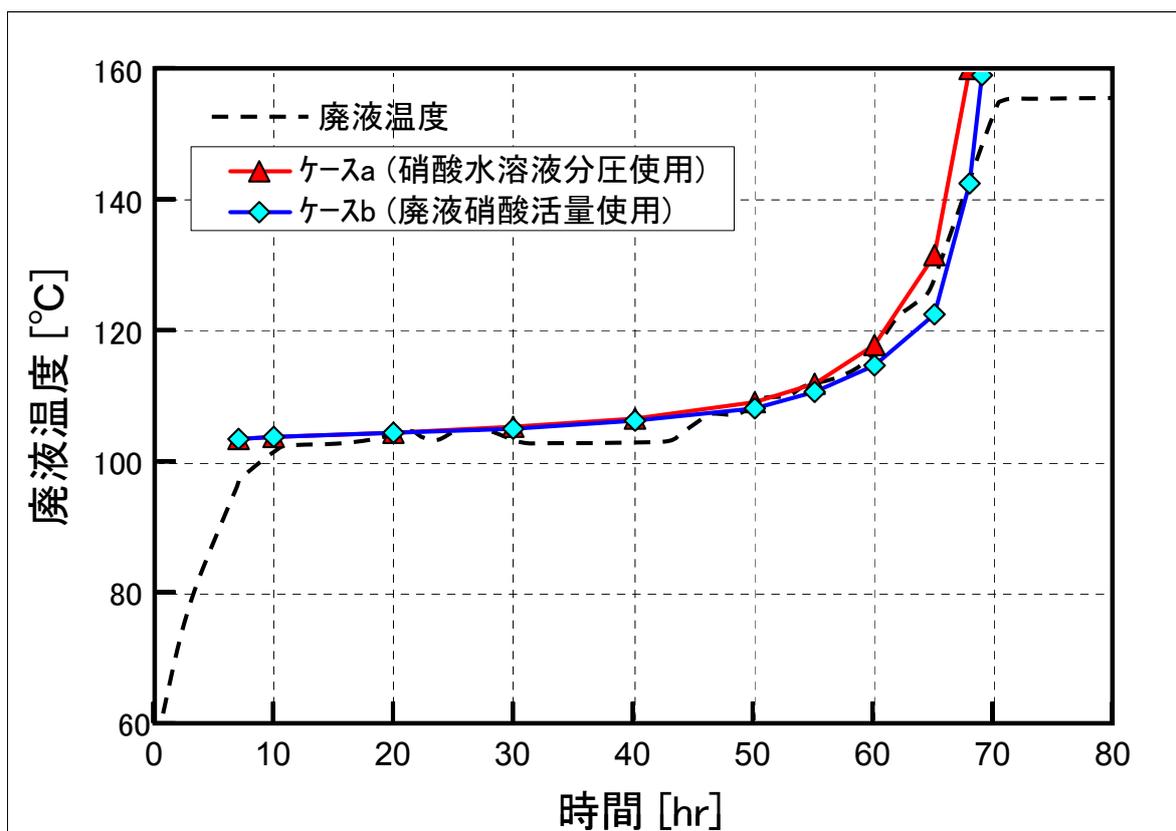


図 4.5 廃液温度の実測値と計算値の比較

5. まとめ

核燃料施設の確率論的安全評価手法整備のための事故影響評価手法の開発の一環として再処理施設での冷却機能の喪失に伴う再処理廃液貯槽内の沸騰事象での熱水力挙動を模擬するツールを作成した。ツールの模擬性能を確認するために、実廃液を用いた沸騰実験を解析し、実測データと比較した。その結果を以下にまとめる。

- モル沸点上昇の原理に基づく硝酸水溶液の沸騰挙動を模擬する計算プログラムにより、廃液温度及び硝酸濃度を概ね精度良く模擬できることが示せた。
- 廃液の硝酸濃度は、硝酸の蒸発量を硝酸水溶液の分圧を用いて計算した場合、沸騰初期で計算値と推定値の一致は良いが、濃縮が進むにつれ高めに計算している。これは、廃液の濃縮に伴い放射性物質の硝酸塩が析出することによる硝酸基の減少をモデル化していないことに起因していると推察される。実廃液の硝酸活量を用いて硝酸の蒸発量を求めた場合は、推定値との一致は良好である。これは、実廃液の硝酸活量には塩析効果が反映されていることに因ると考えられる。
- 凝縮液中の硝酸量については、硝酸の蒸発量を硝酸水溶液の分圧を用いて計算した場合、計算値は全時間にわたって実測値より少ない。実廃液の硝酸活量は、放射性物質の硝酸化合物を含むことから、不純物のない硝酸水溶液の活量に比べ大きいので、溶液の硝酸濃度が同じ場合、硝酸水溶液の蒸気圧から求めた硝酸の気相部での分圧は、実廃液の場合に比べ小さくなるため凝縮水へ移行する硝酸量を過小評価したと考えられる。実廃液の硝酸活量を用いて硝酸の蒸発量を求めた場合は、硝酸水溶液の分圧で計算した場合に比べ多め計算しているが、実測値と比較すると、約 56 時間までは過小評価、それ以降では過大評価になっている。これは、蒸発量の計算に用いる硝酸の蒸発潜熱の不確かさに起因する推察される。

沸騰模擬ツールは、関連する実験データの入手に応じて継続して検証/高度化を進める予定である。今後、放射性物質の移行挙動を解析する計算コードに組み込み、再処理施設での事故影響評価に活用する。

参考文献

- (1) 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)
- (2) A. Sasahira, et al., "Formation Rate and Gas-Liquid Equilibrium of RuO₄," J. Nucl. Sci. Technol., 25[5], pp.472-478, (1988).
- (3) A. Sasahira, et al., "Formation Rate of Ruthenium Tetroxide during Nitric Acid Distillation," J. Nucl. Sci. Technol., 25[7], pp.603-606, (1988).
- (4) 日本原子力学会、「PUREX システム工学の最前線 —ルテニウム、テクネチウム及びネプツニウムの化学と工学—」、(2004)
- (5) 大江 修造、「物性推算法」、http://www.s-ohe.com/bussei_suisanho.htm
- (6) Davis, W., Jr., De Bruin, H.J.: J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1069(1964).
- (7) 住友化学、「濃硝酸製造法の動向」、特 1972-II(1972). (原子力百科辞典 Atomica より)
- (8) Perry. J.H. and Chilton, C.H. ,Ed., Chemical Engineer's Handbook, 5th Ed., McGraw-Hill, New York, Chapter 3,pp.63-64, (1974).
- (9) 吉田 一雄、「再処理廃液の沸騰実験の分析」、JAEA-Research 2011-020, (2011).
- (10) Philippe M., et al., "Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Storage Tanks," Proc. of 21th DOE/NRC Nucl. Air Cleaning Conf., San Diego, CA, Aug., 1990, NUREG/CP-0116, Vol 2, pp.831-843, (1990).
- (11) IAEA : STI/DOC/10/187, "Characteristics of Solidified High-Level Waste Products," IAEA Technical Reports Ser.No.187, (1979).

付録

4章の検証計算で用いた入力データを以下に示す。

タイトル CEA 実験 (塩析効果なし)

廃液組成 [M] -----1234567-----1234567-----1234567-----1234567

HN03	1.80e+0	P	2.53e-3	Rb	3.96e-3	Cs	1.81e-2	Sr	1.11e-2
Ba	1.07e-2	Mo	2.50e-2	Cr	0.00e+0	Tc	9.71e-3	Mn	0.00e+0
Fe	2.47e-1	Ru	4.05e-2	Rh	0.00e+0	Pd	5.23e-3	Ni	0.00e+0
Ag	5.85e-4	Sn	6.65e-4	Sb	1.71e-5	Cd	9.30e-4	Zr	7.24e-2
Te	5.67e-3	Y	6.16e-3	La	9.96e-3	Ce	2.06e-4	Pr	9.26e-3
Nd	3.00e-2	Sm	5.86e-3	Eu	3.26e-4	Gd	7.08e-4	Np	1.24e-9
U	4.88e-3	Pu	7.09e-6	Am	1.47e-3	Cm	2.42e-2		

添加した硝酸塩の初期水和数 [個] -1234567-----1234567-----1234567-----1234567

	P	0.00e+0	Rb	0.00e+0	Cs	0.00e+0	Sr	0.00e+0	
Ba	0.00e+0	Mo	0.00e+0	Cr	0.00e+0	Tc	0.00e+0	Mn	6.00e+0
Fe	9.00e+0	Ru	0.00e+0	Rh	0.00e+0	Pd	0.00e+0	Ni	6.00e+0
Ag	0.00e+0	Sn	0.00e+0	Sb	0.00e+0	Cd	4.00e+0	Zr	0.00e+0
Te	0.00e+0	Y	6.00e+0	La	6.00e+0	Ce	6.00e+0	Pr	6.00e+0
Nd	6.00e+0	Sm	6.00e+0	Eu	6.00e+0	Gd	6.00e+0	Np	5.00e+0
U	6.00e+0	Pu	6.00e+0	Am	6.00e+0	Cm	6.00e+0		

沸騰開始 min 300.

塩水和物分解フラグ 1 (=0: 分解なし, =1: 沸騰までに分解)

沸点上昇計算フラグ 1 (=0: 硝酸のみ考慮, =1: 硝酸+FP 化学種を考慮)

硝酸解離フラグ 1 (=0: 解離度データ (25°C), =1: 解離度係数 pKa=-1.8 より計算)

解離度補正係数 1.0 (沸点上昇計算に係る硝酸解離度計算の補正係数)

FP 塩析効果 0 (=0: FP 塩析効果考慮しない, =1: 考慮する)

塩析効果を考慮した各金属イオンの水和数 [個] ---1234567-----1234567

	P	0.00e+0	Rb	8.00e+0	Cs	8.00e+0	Sr	13.0e+0	
Ba	13.0e+0	Mo	0.00e+0	Cr	19.0e+0	Tc	0.00e+0	Mn	14.0e+0
Fe	14.0e+0	Ru	14.0e+0	Rh	0.00e+0	Pd	14.0e+0	Ni	14.0e+0
Ag	9.00e+0	Sn	13.0e+0	Sb	0.00e+0	Cd	14.0e+0	Zr	0.00e+0
Te	0.00e+0	Y	17.0e+0	La	17.0e+0	Ce	17.0e+0	Pr	17.0e+0
Nd	17.0e+0	Sm	17.0e+0	Eu	17.0e+0	Gd	17.0e+0	Np	0.00e+0
U	0.00e+0	Pu	0.00e+0	Am	0.00e+0	Cm	0.00e+0		

塩析効果補正 1.0

廃液初期容量 m3 400.0E-6

液初期密度 g/mL 1.111

タンク内径 m 0.14

タンク高さ m 0.38

付加熱 (時刻 min) 4.200E+2 7.200E+2 2.760E+3 4.020E+3 4.200E+3 4.30E+03 4.50E+03 5.00E+03 5.50E+03 6.00E+03

付加熱 W 2.488E+0 2.893E+0 2.956E+0 4.288E+0 5.560E+0 6.222E+0 4.903E+1 1.000E+1 1.000E+1 1.50E+01

付加熱 (時刻 min) 6.50E+03 7.00E+03 7.50E+03 8.00E+03 8.50E+03 9.00E+03 9.50E+03 1.00E+04 1.05E+04 1.10E+04

付加熱 W 4.270E+1 4.071E+1 3.760E+1 3.414E+1 3.217E+1 3.026E+1 2.432E+1 4.715E+1 4.701E+1 4.535E+1

計算終了 day 6.

出力間隔 min 60.0

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 ²
体積	立法メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の)	1
比透磁率 ^(b)	(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	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
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	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m ² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光照射度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
放射線量	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
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 ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性化	カタール	kat		s ⁻¹ 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間には1:1の関係がある。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	SI基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ = s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² = s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電荷密度	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電表面積	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
透磁率	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
モルエネルギー	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
吸収線量率	ジュール毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
放射線強度	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射輝度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ m ⁻² kg s ⁻³ = m ² kg s ⁻³
酵素活性濃度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ = kg s ⁻³
	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ³ s ⁻¹ mol

表5. SI接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	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 ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ 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 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ 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 ¹¹ 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 ⁵ 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 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm ² =(10 ¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
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 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フオト	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe _e =(10 ³ /4π) A m ⁻¹

(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 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ 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 ⁻⁶ m

