

再処理施設の廃液沸騰事故での
エアロゾル移行挙動に影響する気体の熱力学物性値の推定

日本原子力研究開発機構 安全研究センター

吉田 一雄、石川 淳

(2013年6月4日受理)

再処理施設では、長時間の全交流電源の喪失による放射性廃液を内包する貯槽の冷却機能の喪失で、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のエアロゾルの挙動を解析する必要がある。再処理施設の沸騰事故では、エアロゾルが移行する施設内の雰囲気は空気や水蒸気だけでなく、沸騰事故に特有の硝酸蒸気および NO_x で構成されるため、エアロゾルの移行挙動に影響するこれらの気体の粘性係数、拡散係数等の物性値が移行挙動解析に不可欠である。

本報では、エアロゾルの移行挙動に関わる気体の物性値の取扱について、原子炉施設のシビアアクシデント解析のために開発された既存の計算コードを調査するとともに、これらの計算コードを再処理施設の当該事故に適用するために必要となる硝酸蒸気および、 NO_x ガスのうち二酸化窒素および四酸化二窒素の粘性係数の推算を試みた。また、その結果を基に粘性係数の推奨値について整理した。

Estimation of Thermodynamic Properties of
Gases Affecting Aerosol Transport Behaviors in Boiling Accident of
Reprocessed Liquid Wastes at Fuel Reprocessing Facilities

Kazuo YOSHIDA and Jun ISHIKAWA

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

(Received June 4, 2013)

Boiling accidents of reprocessed liquid wastes are postulated to be occurred caused by the loss of cooling function for waste storage tanks due to a total loss of AC power persisting over a long period of time at fuel reprocessing facilities. Some amounts of radioactive materials could be released from facilities by vapor flow from a boiling liquid waste storage tank. Aerosol behaviors in compartments of facility building are need to be analyzed for assessing amount of released radioactive materials to environment. The atmosphere in the compartments during those accidents consists of not only air and water vapor, but also nitric acid vapor and NO_x gases. Properties of viscosities, diffusion coefficients of those gases are necessary to simulate aerosol transport behaviors.

This report reviewed the major simulation models for aerosol transport behaviors programmed in the exciting computer codes developed for severe accidents analysis of nuclear power plants to clarify essential thermodynamic properties. Viscosities are estimated for nitric acid, nitrogen dioxide and dinitrogen tetraoxide. Recommended values are discussed for applying those existing code to boiling accident of reprocessing plant.

Keywords: Spent Fuel Reprocessing Plant, Radioactive Liquid Waste, Boiling Event,
Aerosol Transport Behavior, Thermodynamic Properties, Viscosity,
Lennard-Jones Parameters

目次

1. はじめに	1
2. エアロゾル移行挙動に係る解析モデル	2
2.1 エアロゾルの移行、沈着に係る主要なメカニズム	2
2.2 エアロゾル移行挙動に影響する雰囲気気体の物性値	3
2.3 まとめ	6
3. 粘性係数を求める主要な理論式および経験式	8
3.1 Chapman-Enskog の理論式	8
3.2 対応状態原理による方法	9
3.3 Chung らの方法	10
4. 多原子分子の粘性係数の推算	11
4.1 推算に必要な物性値	11
4.2 臨界定数と Lennard-Jones パラメータの相関関係	12
4.3 多原子分子の粘性係数の推算	12
4.4 HNO ₃ 、NO ₂ および N ₂ O ₄ の粘性係数の推算	13
4.5 沸騰事故解析のための推奨値	14
5. まとめ	23
参考文献	24

CONTENTS

1 . Introduction	1
2 . Analytical model for aerosol transport behavior	2
2.1 Overview of major aerosol transport behavior mechanisms	2
2.2 Thermodynamic properties of atmosphere gases affecting aerosol transport behaviors	3
2.3 Summary	6
3 . Major theoretical and empirical equations for viscosity	8
3.1 Theoretical equation Chapman-Enskog	8
3.2 Corresponding states methods	9
3.3 Method of Chung, et al	10
4 . Estimation of viscosities of polyatomic molecules	11
4.1 Thermodynamic properties for estimation	11
4.2 Correlation between Critical constants and Lennard-Jones parameters	12
4.3 Estimation of viscosities	12
4.4 Estimation of viscosities of HNO ₃ , NO ₂ and N ₂ O ₄	13
4.5 Recommended values for boiling accident	14
5 . Summary	23
References	24

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。

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⁽¹⁾、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⁽²⁾。このような事故では、沸騰により大量の水あるいは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_x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。

一方、原子炉施設での炉心損傷を伴うシビアアクシデントでは、放射性物質は原子炉格納容器や原子炉建屋内を移行し環境中に放出されるシナリオが想定される。このような事故での施設内での熱流動およびエアロゾル移行挙動を解析する計算コードとして、MELCOR⁽³⁾やART⁽⁴⁾等が開発されている。これらの計算コードでは、エアロゾルの搬送気体としては、水蒸気を含む空気あるいは非凝縮性気体を考慮できる。

上記の計算コードを再処理施設の沸騰事故解析の適用する場合、エアロゾルの移行挙動に影響する搬送気体としての硝酸およびNO_xの粘性係数、拡散係数等の物性値が必要となる。

本報では、エアロゾルの移行挙動に関わる気体の物性値の取扱について、既存の計算コードを調査するとともに、これらの計算コードを再処理施設の廃液貯槽の沸騰事故に適用するために必要となる物性値の一つである粘性係数の推算を試みた。第2章では、調査した計算コードの概要と、エアロゾルの凝集、沈着等の主要な移行メカニズムをモデル化した速度式に含まれる物性値を調査した結果を示す。第3章では、2章の調査結果に基づき粘性係数に着目し、粘性係数およびそれを推算するのに必要なパラメータを算出する手法を概説する。第4章では、粘性係数の実測値が既知である53種の気体を対象に、3章で示した手法を用いて粘性係数を計算し、実測値との誤差について考察した。4章では、粘性係数が不明な、硝酸、二酸化窒素、四酸化二窒素の粘性係数を推算し、推奨値について考察した結果を示す。

2. エアロゾル移行挙動に係る解析モデル

高レベル廃液の蒸発・乾固においては水蒸気だけでなく硝酸蒸気や NO_x が発生することから、厳密にはエアロゾル挙動に関係する雰囲気組成の物性値を考慮する必要性が想定される。以下では、エアロゾルの移行、沈着に係る主要なメカニズムを概説する、次に、エアロゾルの移行、沈着量を計算するための既往の速度式に含まれる雰囲気組成の物性に係るパラメータの取扱について、原子炉のシビアアクシデントでのエアロゾル移行挙動を解析する計算コード (MELCOR⁽³⁾、ART⁽⁴⁾、VICTORIA⁽⁵⁾、THALES-2⁽⁶⁾) を調査した結果を示す。

2.1 エアロゾルの移行、沈着に係る主要なメカニズム

図 2.1 に原子炉のシビアアクシデント時に想定されるエアロゾルの移行、沈着のメカニズムを概念的に示す。これらのメカニズムの中で高レベル廃液の蒸発・乾固事象で想定されるメカニズムの概要を以下に示す。概説するに当たり、文献(4)、(6)を参考にエアロゾルの移行、沈着の速度式に含まれる雰囲気気体の物性値についても触れる。

(1) 凝集

エアロゾルの凝集は、エアロゾル同士が集まり、より大きなエアロゾルへと成長する挙動である。凝集のメカニズムとしては、ブラウン運動による凝集、重力沈降の速度差による凝集、乱流場による凝集がある。高レベル廃液の蒸発・乾固事象での建屋内の流動は穏やかであるので、前者2つのメカニズムが支配的で、凝集速度に影響する雰囲気気体の物性は、拡散係数、粘性係数、密度である。

(2) 凝縮

気体分子がエアロゾル表面で凝縮することでエアロゾルが成長するメカニズムである。凝縮速度は、水蒸気とガス状核分裂生成物 (FP : Fission Products) に分けて取り扱われる。水蒸気の凝縮は、凝縮水の表面張力によりエアロゾル表面の蒸気圧が上昇する Kelvin 効果及び凝縮潜熱を考慮し計算される。凝縮速度に影響する雰囲気気体の物性は、拡散係数、水蒸気の分圧、飽和蒸気圧である。一方、ガス状 FP の凝縮現象は、流れ場が連続体として扱えるか否かを表す尺度である Knudsen (Kn) 数の大きさに応じてメカニズムが異なる。ガス状 FP がエアロゾル表面に衝突する場合、FP 分子はエアロゾル表面上でそのまま付着するか、もしくは、反跳し離脱する。Kn > 1 の場合には、反跳して離脱した FP 分子が再びエアロゾル表面に衝突する確率は小さいが、Kn << 1 の場合には、エアロゾル表面近くの気体分子と FP 分子との多重散乱で再び FP 分子がエアロゾル表面に付着する確率は大きいとされる。エアロゾル表面への FP の凝縮速度は、エアロゾル粒径が小さい場合に起きる凝縮気体分子の反跳を考慮した Kn 数に適用可能な付着確率を用いた式で計算される。凝縮速度に影響する雰囲気気体の物性は、拡散係数である。

(3) 重力沈降

エアロゾルが重力により床面等に沈降するメカニズムである。沈降速度は、気体の中を落下する物体の落下速度として求められる。沈降速度に影響する雰囲気気体の物性は、粘性係数、密度である。

(4) 拡散

ブラウン運動するエアロゾルは、壁に衝突し吸着するため壁近傍のエアロゾル濃度が低下し、壁近傍で濃度勾配が生じ、エアロゾルは濃度の低い壁方向に向かって連続的に移動し壁面に沈着する。気相部に流れが殆どない場合は、エアロゾルは、高濃度領域から低濃度領域に向かってブラウン拡散により移動する。沈着速度は、拡散物質の流束は濃度勾配に比例するという Fick の法則に基き、拡散境界層厚さとエアロゾル粒子の拡散係数を用いて計算する。沈着速度に影響する雰囲気気体の物性は、粘性係数である。気相部に層流の流れがある場合は、H.Schlichting の実験式を用いて計算される。実験式には Reynolds 数、Schmidt 数が含まれ、これらの値を計算するのに、雰囲気気体の動粘性係数、粘性係数、拡散係数を必要とする。

(5) 拡散泳動

混合気体中にある粒子には、気体成分の濃度勾配により拡散泳動が生じる。拡散泳動による壁への沈着速度は、濃度勾配による非凝縮性気体分子の反跳と壁面で水蒸気の凝縮が生じる際に凝縮面に向かって流れが生じる空気力学的気流による粒子への作用を考慮したモデルを用いて計算する。移行速度に影響する雰囲気気体の物性は、拡散係数である。

(6) 熱泳動

壁面と雰囲気に温度勾配がある場合、エアロゾルは熱泳動によって移行し壁面に沈着する。エアロゾルの移行速度は、Kn 数が 0.2 以上では、雰囲気とエアロゾルの温度は等しいと見なして壁近傍での気体の温度勾配に比例するとした式を、0.2 以下では、エアロゾル表面近傍の温度勾配を考慮した式を用いる計算する。移行速度に影響する雰囲気気体の物性は、動粘性係数、熱伝導度である。

(7) 化学吸着

ガス状 FP が壁面へ化学的に吸着し、一度、化学吸着したものは再蒸発しない。吸着速度は、化学吸着を引き起こす化学反応に依存した吸着面の温度の関数である反応速度式を用いて計算される。

2.2 エアロゾル移行挙動に影響する雰囲気気体の物性値

2.1 で概説したように、エアロゾルの移行挙動に係る既往の速度式に含まれる雰囲気組成の物性値が影響し得るパラメータには、粘性係数、動粘性係数、気体の拡散係数、エアロゾルの拡散係数、熱伝導度があることを示した。これらについて、MELCOR、VICTORIA、ART の各コードでの取扱の現状を表 2.1 に整理した。以下では、計算コード内での速度式に含まれる主要な物性値の取扱を概説する。以下で示すように、気体の粘性係数および Lennard-Jones パラメータが決定できればエアロゾルの移行挙動に係る種々の速度は計算可能になる。

(1) 粘性係数

いずれの計算コードも、各雰囲気組成の粘性係数は、Lennard-Jones パラメータから(2.1)式に示す Chapman-Enskog の理論式で粘性係数を算出している。衝突積分： Ω は、無次元化温度 T^*

の関数であり、MELCOR リファレンスマニュアルには、無次元化温度 T^* と Ω_v の関係が示されている。

$$\eta = 2.6693 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (2.1)$$

- η : 粘性係数 [Pa・s]
- M : 分子量 [g/mol]
- T : 絶対温度 [K]
- σ : 分子の衝突直径 [Å]
- Ω_v : 衝突積分、 $T^* = k_B T / \epsilon$ の関数 [-]

流体の粘性は、流体中を落下する粒子の運動に影響する。重力沈降は、雰囲気と粒子間の摩擦抵抗が影響し、流体と粒子が相対速度 V で動いている場合の球形粒子の Re 数は(2.2)式で計算される。下式には、粘性係数が含まれる。

$$Re = \frac{\rho_g V_d}{\eta_g} \quad (2.2)$$

廃液貯槽の沸騰事故で想定される熱流動条件では、 $Re \ll 1$ (Stokes 領域：粘性力に対し慣性力の影響が無視できる場合)であり、エアロゾルの沈降速度は、(2.3)および(2.4)式で表される (MELCOR でもほぼ同様)。 Cu は Cunningham 補正係数である。(2.3)式にも粘性係数が含まれる。

$$V_d(r) = \frac{2r^2 g (\rho_p - \rho_g)}{9\eta_g} Cu \quad (2.3)$$

$$Cu = 1 + Kn \left\{ 1.246 + 0.42 \exp\left(-\frac{0.87}{Kn}\right) \right\} \quad (2.4)$$

- V_d ⑧ : エアロゾルの沈降速度 [cm/s]
- g : 重力加速度 [sm/s²]
- ρ_g : 気体の密度 [g/cm³]
- ρ_p : エアロゾルの密度 [g/cm³]
- r : エアロゾル半径 [cm]
- η_g : 気体の粘性係数 [dyn・s/cm²]
- d : エアロゾル直径 [cm]
- V : 流体と粒子の相対速度 V [cm/s]
- Kn : クヌーセン数=流体の平均自由行程 λ /代表長さ L (粒子直径)。
粒子に対し雰囲気の流動が連続体として取扱えるか否かを表す無次元数($Kn \ll 1 \rightarrow$ 流体は粒子ではなく連続体として扱う)

(2) 雰囲気気体の拡散係数

雰囲気気体中のガス放射性物質の拡散係数は、Chapman・Enskog の式を用いて 2 成分系の拡散

係数の組み合わせから(2.5)～(2.7)式で計算する(MELCOR、ART、VICTORIA で採用)。硝酸、NOx の Lennard-Jones パラメータがあれば、これらの気体を含む混合蒸気の拡散係数および粘性係数が算出可能である。VICTORIA のマニュアルには、178 種の気体の Lennard-Jones パラメータが掲載されているが、硝酸は含んでいない。MELCOR のマニュアルには、NO、N₂O の値がある。

$$D_{im} = (1 - \gamma_i) \left/ \sum_{j \neq i}^m \frac{\gamma_j}{D_{ij}} \right. \quad (2.5)$$

$$D_{ij} = 1.8583 \times 10^{-2} \frac{\sqrt{(1/M_i + 1/M_j) T^3}}{P_T \sigma_{ij}^2 \Omega_{Dij}} \quad (2.6)$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2 \quad (2.7)$$

D_{im}	: 混合ガス m 中のガス状放射性物質 i の拡散係数 [cm ² /s]
D_{ij}	: ガス j 中のガス i の拡散係数 [cm ² /s]
M_i, M_j	: 分子 i および j の分子量 [g]
γ_i	: ガス状放射性物質 i のモル分率 [-]
P_T	: ガス全圧 [dyn/cm ²]
σ_{ij}	: 分子 i と j の衝突直径 [Å] = $(\sigma_i + \sigma_j) / 2$
σ_i, σ_j	: 分子 i および j の直径 [Å] (VICTORIA データベース)
Ω_{Dij}	: 衝突積分 [-]、分子間引力を特徴づける Lennard-Jones ポテンシャル関数 ($\Omega_{D,ij} = k_B T / \epsilon_{ij}$ の関数)
ϵ_{ij}	: $\epsilon_{ij} \equiv \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ 相互ポテンシャルエネルギー [erg/g]
$\epsilon_i / k_B, \epsilon_j / k_B$: 分子 i および j の Lennard-Jones パラメータ [K]
k_B	: ボルツマン定数 [erg/g/K]
T	: ガス温度 [K]

(3) エアロゾルの拡散係数

ART では、(2.8)式に示す Stokes-Einstein の式によりエアロゾルの拡散速度の計算に必要なエアロゾルの拡散係数： D_p を雰囲気組成の粘性係数から計算している。

$$D_p = \frac{k_B T_g}{6\pi \eta_g r_p} C_u \quad (2.8)$$

D_p	: エアロゾルの拡散係数 [cm ² /s]
k_B	: ボルツマン定数 [erg/g/K]
C_u	: Cunningham 補正係数
η_g	: 気体の粘性係数 [dyn·s/cm ²]
r_p	: エアロゾル半径 [cm]

(4) 気体の熱伝導度

文献(7)および(8)には、単原子気体の熱伝導度を求める式として気体分子運動論に基づく(2.1)式と同型の Chapman-Enskog の式が示されている。(2.1)式の定数項を“ 8.326×10^{-2} ”とすれば、熱伝導度が、 $[J/m \cdot s \cdot K]$ の単位で求められる。また、Chapman-Enskog の式をもとに、分子の回転および振動も考慮に入れて極性多原子分子に適用可能な次式が示されている。ここで：粘性係数： η $[N \cdot s/m^2]$ 、分子量 $[kg/mol]$ ： M 、定容分子熱： C_v $[J/mol/K]$ である。(2.9)式は、粘性係数から熱伝導度を推算できることを示している。

$$\lambda = \frac{M}{\eta} (C_v + 4.47) \tag{2.9}$$

2.3 まとめ

以上で示すように、気体の粘性係数および Lennard-Jones パラメータが決定できればエアロゾルの移行挙動に係る種々の速度は計算可能になる。種々の文献に記載の Lennard-Jones パラメータは、個々の気体の粘性係数の実測値をもとに、(2.1)式で計算される値が実測値に合うように決定された値であることから、3章では、主要な粘性係数の推算に係る理論式および経験式を示す。

表 2.1 雰囲気組成の物性が影響し得るパラメータとその計算方法

パラメータ	既存の原子炉事故解析コードでの取扱	速度式
気体の粘性係数および動粘性係数	<ul style="list-style-type: none"> ・硝酸：熱物性値集にはデータなし ・Chapman-Enskog 理論式、対応状態原理に基づき、臨界圧力、臨界温度、臨界モル体積、Lennard-Jones パラメータから算出。VICTORIA および MELCOR でマニュアルに H₂O、Air、H₂、O₂、N₂、H₂、NO、N₂O、RuO₂、RuO₄ など、併せて 195 化学種の Lennard-Jones パラメータが示されている。 	凝集、 拡散、 熱泳動 重力沈降
エアロゾルの拡散係数	Stokes-Einstein の式により雰囲気組成の粘性係数 μ_g から計算。	凝集 拡散、
蒸気の拡散係数	混合気体中のガス状放射性物質の拡散係数は、VICTORIA、MELCOR では Chapman-Enskog の式で計算。	拡散泳動
気体の拡散係数		蒸気の凝縮 拡散 拡散泳動
気体の熱伝導度	<ul style="list-style-type: none"> ・軽水炉評価でも雰囲気およびエアロゾルの熱伝導(λ_g、および λ_p)を厳密に与えているのではなく熱泳動の式を変形し、$\lambda_g/\lambda_p=0.01$(MELCOR では 0.05)と簡略化して計算。大きく異なる場合は要検討。 ・水、水蒸気、空気、NO 等の基本元素の熱伝導データはあり。 ・硝酸、NO_x は、物性値推定法より算出する方法もあり (Chapman-Enskog 理論式をもとに、粘性係数および定容比熱から推定可能) 	熱泳動

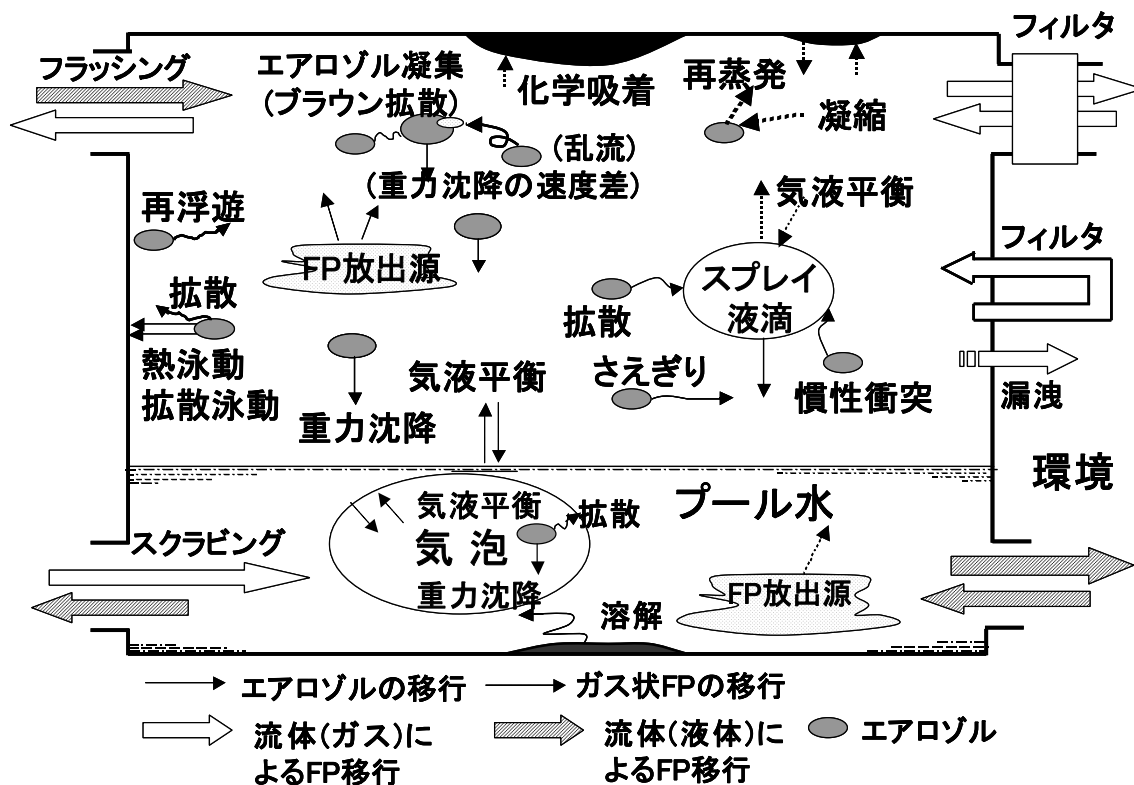


図 2.1 原子炉のシビアアクシデントで想定されるエアロゾルの移行、沈着のメカニズム

3. 粘性係数を求める主要な理論式および経験式

2章での調査結果を踏まえ、本章では粘性係数を求める主要な理論式および経験式を概説する。本報において粘性係数の推算を試みた硝酸蒸気および二酸化窒素は極性分子であるため、以下に示す理論式、経験式は、文献(7)および(8)に記載の式から、極性分子に対する補正を考慮でき、推算の精度が比較的良い式を選定した。

3.1 Chapman-Enskog の理論式

文献(7)、(8)によれば分子間力を考慮した Chapman-Enskog 理論式から気体の粘性係数は(3.1)式で表される。

$$\eta = 2.669 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (3.1)$$

- η : 粘性係数 [$\mu \text{ Pa}\cdot\text{s}$]
- M : 分子量 [g/mol]
- T : 気体の温度 [K]
- σ : 気体の衝突直径 [Å]
- Ω_v : 衝突積分 [-]

ここで、Lennard-Jones の分子間力ポテンシャルエネルギーを仮定すれば衝突積分は、規格化温度： T^* を用いて(3.2)式で表されるとしている。

$$\Omega_v = 1.16145 (T^*)^{-0.14874} + 0.52487 \exp(-0.7732 T^*) + 2.16178 \exp(-2.43787 T^*) \quad (3.2)$$

規格化温度： T^* は、分子の特性エネルギー： ϵ およびボルツマン定数： k を用いて(3.3)式で定義される。

$$T^* \equiv T / \left(\frac{\epsilon}{k} \right) \quad (3.3)$$

文献(8)によれば、(3.2)式は無極性分子の衝突積分であり、極性分子の衝突積分としては、極性モーメントを考慮した補正項が示されている。(3.4)式で表される極性パラメータ： δ を用いて、極性分子の ϵ/k および σ を、それぞれ(3.5)式および(3.6)式から求める。これらの値をもとに(3.7)式で極性分子の Ω_v が求まる。この値を用いて(3.1)式で極性分子の粘性係数を算出できる。式中の変数は、双極子モーメント： μ_p [debye]、沸点： T_b [K]、沸点分子容： V_b [cm³/mol]である。

$$\delta = \frac{1.94 \times 10^3 \mu_p^2}{V_b T_b} \quad (3.4)$$

$$\frac{\epsilon}{k} = 1.18 \times (1 + 1.3\delta^2) T_b \quad (3.5)$$

$$\sigma = \left(\frac{1.585 V_b}{1 + 1.3\delta^2} \right)^{1/3} \quad (3.6)$$

$$\Omega_v = (2.2)式 + \frac{0.2\delta^2}{T^*} \quad (3.7)$$

3.2 対応状態原理による方法

文献(7)、(8)では、対応状態原理 (Corresponding states methods) に基づき臨界温度 : T_c [K]、臨界圧力 : P_c 、臨界圧縮係数 : Z_c [-] および分子量 : M の値によって、気体運動論による粘性係数の式である(3.1)式を一般化することで粘性係数を求める方法が示されている。温度 : T を T_c で無次元化した温度 : T_r を用いて無次元化粘性係数 : η_r を(3.4)式で定義する。対応状態原理による方法は、水素、ヘリウム、ハロゲンおよび気相で会合する極性気体には不適であるとしている。

$$\eta_r \equiv \xi \eta = f(T_r) \quad (3.8)$$

(3.1)式に σ が $(T_c/P_c)^{1/3}$ に比例する関係を代入することで粘度パラメータ : ξ は(3.5)のように表される。

$$\xi \propto \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} P_c^{2/3}} \quad (3.9)$$

文献(7)および(8)では、対応状態原理を適用して、それぞれ Lucas および Thodos が提案する $f(T_r)$ の式が示されている。

(a) Lucas の式

文献(7)によれば、Lucas は、臨界温度 : T_c [K]、臨界圧力 : P_c [bars]、および分子量 : M [kg/kmol] として(3.10) および (3.11) を提案している。 η の単位は、 $[\mu P]$ である。

$$\xi = 0.176 \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} P_c^{2/3}} \quad (3.10)$$

$$\eta \xi = [0.807 T_r^{0.618} - 0.357 \exp(-0.449 T_r) + 0.340 \exp(-4.058 T_r) + 0.018] F_p F_Q \quad (3.11)$$

F_p および F_Q は分子極性および量子効果のための補正項である。 F_p は分子極性を表すパラメータ : μ_r を用いて以下のように求められる。 Z_c は臨界圧縮因子 [-] である。

$$\mu_r = 52.46 \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} F_p &= 1 & 0 \leq \mu_r < 0.022 \\ F_p &= 1 + 30.55(0.292 - Z_c)^{1.72} & 0.022 \leq \mu_r < 0.075 \\ F_p &= 1 + 30.55(0.292 - Z_c)^{1.72} |0.96 + 0.1(T_r - 0.7)| & 0.075 \leq \mu_r \end{aligned} \quad (3.13)$$

F_Q は、He、H₂ および D₂ のための補正係数であり、ここでは説明を省く。

(b)Thodos の式

文献(8)には以下のような Thodos の式が示されている。ここでは、臨界温度： T_c [K]、臨界圧力： P_c [atm]、および分子量： M [g/mol]、粘性係数： η の [μ P]である。

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} P_c^{2/3}} \quad (3.14)$$

無極性分子については、

$$\eta\xi = 4.610 T_r^{0.618} - 2.04 \exp(-0.449 T_r) + 1.94 \exp(-4.058 T_r) + 0.1 \quad (3.15)$$

極性分子については、水素結合の有無によって場合分けする。

$$\begin{aligned} \eta\xi &= (0.755T_r - 0.055) Z_c^{-5/4} && (T_r < 2.0, \text{水素結合}) \\ \eta\xi &= (1.90T_r - 0.29)^{4/5} Z_c^{-2/3} && (T_r < 2.5, \text{非水素結合}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

3.3 Chung らの方法

文献(7)によれば Chung らは(3.17)式および(3.18)式により ε/k および σ を臨界温度： T_c [K] および臨界容積： V_c [cm³/mol]の関数で表すことにより η [μ P]を求める式として(3.19)式を提案している。 Ω_v は(3.2)式より求める。

$$\frac{\varepsilon}{k} = \frac{T_c}{1.2593} \quad (3.17)$$

$$\sigma = 0.809 V_c^{1/3} \quad (3.18)$$

$$\eta = 40.785 \frac{F_c (MT)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \quad (3.19)$$

F_c は、分子形状と極性に対する補正項であり、(3.21)式で表される無次元化極性モーメント、極性の高いアルコール、酸に対する特別な補正項： κ [(3.22) 式] を用いて(3.20)式で表される。

$$F_c = 1 - 0.2756 \omega + 0.059035 \mu_r^4 + \kappa \quad (3.20)$$

$$\mu_r = 131.3 \frac{\mu}{(V_c T_c)^{1/2}} \quad (3.21)$$

$$\kappa = 0.0682 + 4.704 [-\text{OHグループ数}/M] \quad (3.22)$$

4. 多原子分子の粘性係数の推算

文献(9)には、Lennard-Jones パラメータとして 206 種類の化学種の σ [Å] および ϵ/k [T] の値を求めるとともに、(2.1)式で求めた温度依存の気体の粘性係数および熱伝導度が示されている。そのうちの 79 種の σ および ϵ/k は、(2.1)式を仮定し、粘性係数の実測値の最小二乗近似より求めている。本節では、この 79 種から希ガスを含めて比較的分子数の少ない 53 種の化学種を選別して、3 章で示した複数の方法で推算し、個々の計算手法の精度を比較するとともに、 HNO_3 、 NO_2 、 N_2O_4 の σ 、 ϵ/k および粘性係数を推算した。

4.1 推算に必要な物性値

3 章で示した方法で粘性係数を推算するのに必要な各化学種の物性値を表 4.1 に示す。表 4.1 中の粘性係数 (100°Cでの値) および Lennard-Jones パラメータは、文献(9)より転記した。ほとんどの物性値 (表 4.1 中の網掛けなしの値) は、文献(7)より転記した。薄い灰色の網掛けを施した値は、文献(8)から転記した。濃い灰色の網掛けを施した値は以下の手法または式を用いて推定した。

(1) 臨界容積 (V_c)

文献(8)には、有機物の臨界定数を推算する方法として「分子構造による加算法」である「ライダーセンの方法」および「クリンセヴィスツ・ライドの方法」が示されている。ジシアン ($(\text{CN})_2$) の臨界容積は、後者の方法で推定した値 (前者の方法では、200 [cm³/mol]である) である。硝酸および塩化ニトロシル (NOCl) の臨界容積は、それぞれ、文献(10)および(11)で示す URL に記載されている値を参照した。

(2) 沸点分子容 (V_b)

文献(8)には、臨界容積 [V_c]と沸点分子容との間に次式の関係があるとしている。表 4.1 にまとめた文献(7)に記載の値と(4.1)式で算出した値とは良く一致している。

$$V_b = 0.285 V_c^{1.04} \quad (4.1)$$

(3) 臨界圧縮因子 (Z_c)

文献(7)には、標記の推算式として次式が示されている。文献(8)にも各係数が僅かに異なるが同様の式が示されている。文献(7)に記載の値と(4.2)式で求めた値とは良く一致している。

$$Z_c = 0.291 - 0.08 \omega \quad (4.2)$$

(4) 偏心因子 (ω)

偏心因子は、文献(7)に記載の(4.3)式を用いて臨界圧力、臨界温度および沸点から推算した。ここで T_{br} は、臨界温度に対する沸点の比である。

$$\omega = - \frac{\ln(P_c) + [-5.97616(1-T_{br}) + 1.29874(1-T_{br})^{1.5} - 0.60394(1-T_{br})^{2.5} - 1.06841(1-T_{br})^5] / T_{br}}{[-5.03365(1-T_{br}) + 1.11505(1-T_{br})^{1.5} - 5.41217(1-T_{br})^{2.5} - 7.46628(1-T_{br})^5] / T_{br}} \quad (4.3)$$

4.2 臨界定数と Lennard-Jones パラメータの相関関係

文献(9)には、臨界定数と Lennard-Jones パラメータに相関があるとして、実測値のない化学種の粘性係数を推定している。

図 4.1 および図 4.2 に ϵ/k と臨界温度および沸点との相関関係を示す。参考のため最小二乗近似で求めた無極性分子に係る相関式を図中に直線で示す（図 4.3 および 4.4 の直線も同様）。無極性分子については、 ϵ/k と臨界温度および沸点には明確な線形性があるが、極性分子については、線形性は低くなる。

図 4.3 に示す σ と臨界圧力に対する臨界温度の比 (T_c/P_c) との相関関係でも、極性分子については線形性は低い。これに対して、図 4.4 に示す σ と沸点分子容との相関関係においては、極性分子と無極性分子で同程度の線形性が見て取れる。

以上より、(3.1)式を用いて無極性分子の粘性係数を推算する場合、図 4.1～図 4.4 に示す相関関係を用いて推算した Lennard-Jones パラメータが利用可能と考えられる。

4.3 多原子分子の粘性係数の推算

表 4.2 に 3 章で示した 5 つの異なる手法で多原子分子の粘性係数を試算した結果を実測値とともに示す。表 4.3 には、各手法で推算した値と実測値との誤差の平均を極性分子と無極性分子に分けて示す。ここで示す誤差は、実測値を推算値の差の絶対値を実測値で除した値を算術平均した値である。総じて、極性分子の誤差が無極性分子に比べ大きい傾向がある。

(1) Chapman-Enskog の理論式

表 4.2 (その 1) に示す Chapman-Enskog の理論式で求めた粘性係数は表 4.1 に示す Lennard-Jones パラメータに基づく。これらの値は、文献(9)の研究で Chapman-Enskog の理論式で計算した粘性係数値が実測値に合うように決めた値である。このため、実測値と計算値との一致は極めて良い。しかし、本理論式は、低圧、高温時の単原子分子で成立する仮定に基づき、多くの無極性の多原子分子でも仮定が成立する場合が多いとして導出された理論式である。このため、実測値に合うように決定した Lennard-Jones パラメータを基にしても無極性分子にくらべ極性分子の誤差が大きくなる。

(2) Chapman-Enskog の理論式 (極性補正)

この手法は、(1)の理論式を極性分子に適用できるように補正項を追加している。表 4.2 (その 1) の Chapman-Enskog の理論式 (極性補正) の欄に示す計算結果のうち、無極性分子の粘性係数の計算値は Chapman-Enskog の理論式と同じパラメータを用いて算出した値である。極性分子の誤差の平均は、(1)に比べ格段に大きい。誤差が 0.1 以上の化学種はシアン化水素のみであるが、塩化ニトロシル、フッ化水素、メタノールの誤差も大きい。

(3) 対応状態原理による方法 (Thodos 式)

この手法は、水素、ヘリウム、ハロゲンには不適な手法である。無極性分子、水素結合しない極性分子、水素結合する極性分子ごとに推算式が異なるが、無極性分子に比して極性分子の誤差が、相対的に大きい。誤差が 0.1 以上の化学種は一酸化窒素、塩化ニトロシル、メタノールであるが、シアン化水素の誤差も大きい。いずれも極性分子である。

(4) 対応状態原理による方法 (Lucas 式)

この手法も、水素、ヘリウム、ハロゲンには不適な手法である。無極性分子も含めて分子の極性の程度に応じて、3つの異なる推算式を適用している。誤差が 0.1 以上の化学種は、塩化ニトロシル、シアン化水素、フッ化水素の極性分子と、無極性分子の六フッ化硫黄である。

(5) Chung らの方法

この手法では、4.2 節で示した臨界定数と Lennard-Jones パラメータの相関関係と同種の相関式で Lennard-Jones パラメータを推定し、これらを用いて分子の極性を補正する項を含む推算式を用いている。誤差が 0.1 以上の化学種は、極性分子の一酸化窒素、シアン化水素、と、無極性分子のヘリウム、キセノンである。

他の推算手法では、無極性分子に関して概ね精度良く推算できるのに対して、Chung らの方法では無極性分子でも誤差が大きくなる化学種がある。この原因として、この手法では経験的な相関式から求めた Lennard-Jones パラメータを用いていることが考えられる。

4.4 HNO₃、NO₂および N₂O₄ の粘性係数の推算

図 4.5～図 4.7 に再処理廃液の沸騰事故で比較的大量に発生する HNO₃、NO₂ および N₂O₄ の粘性係数を推算した結果を示す。HNO₃ および NO₂ は極性分子であるが、Chapman-Enskog の理論式による推算では、4.2 節で示した臨界定数と Lennard-Jones パラメータの相関式から求めた平均値を用いた。また、図中には、5 つの方法で推算した値の中から適切と判断される値の平均値として求めた推奨値および、推奨値を Chapman-Enskog の理論式で近似した値をそのときの Lennard-Jones パラメータとともに示した。

(1) HNO₃ の推奨値

図 4.5 に HNO₃ の粘性係数の推算値を示す。手法の相違による差異は、NO₂ および N₂O₄ に比べ小さい。HNO₃ が極性分子であることを考慮して、比較的差異の小さい Chapman-Enskog の理論式 (極性補正) および対応状態原理の 2 つの方法で求めた 3 つの推算値の算術平均を推奨値とした。また推奨値を Chapman-Enskog の理論式で近似したときの Lennard-Jones パラメータは、 $\sigma : 3.966$ 、 $\varepsilon/k : 518.5$ である。

(2) NO₂ の推奨値

図 4.6 に NO₂ の粘性係数の推算値を示す。NO₂ は気相で会合し、N₂O₄ となる。両者は平衡状態にあるが、温度が高いほど平衡は NO₂ の側に偏るとされる。対応状態原理による方法は、気相で会合する気体には不適とされているのでこの手法による推算値は除外する。NO₂ が極性分子であることを考慮して、Chapman-Enskog の理論 (極性補正) および Chung らの方法による推算値の平均を推奨値とした。また推奨値を Chapman-Enskog の理論式で近似したときの Lennard-Jones パラメータは、 $\sigma : 4.810$ 、 $\varepsilon/k : 469.8$ である。

(3) N₂O₄ の推奨値

図 4.7 に N₂O₄ の粘性係数の推算値を示す。対応状態原理の 2 つの手法による推算値は、良く一致している。それ以外の手法による推算値との差異は大きい、異なる 2 つの手法による推算値

が良く一致していることから、これらの平均値を推奨値とした。 N_2O_4 は、 NO_2 の会合気体であるが、無極性分子でこれ自体がさらに会合するわけではないので対応状態原理に基づく方法は適用可能と判断した。推奨値を Chapman-Enskog の理論式で近似したときの Lennard-Jones パラメータは、 $\sigma : 3.510$ 、 $\varepsilon/k : 314.9$ である。

4.5 沸騰事故解析のための推奨値

2 章で調査した原子炉のシビアアクシデント解析用の計算高度を再処理施設の廃液貯槽の沸騰事故に適用するためには、硝酸蒸気、二酸化窒素、四酸化二窒素の物性値の一つである粘性係数および Lennard-Jones パラメータが必要である。そのための推奨値を、本章で推算した値および実測値がある他の NO_x のデータも含めて表 4.4 に示す。

表 4.1 主要な化学種の粘性係数と推算に必要な物性値

物質名	化学式	粘性係数	衝突直径			分子量	臨界温度	臨界圧力	沸点	臨界容積	沸点 分子容	極性 モーメント	臨界 圧縮因子	偏心因子
		η [μP]	σ [Å]	ε /k[K]	M									
亜酸化窒素	N ₂ O	182.6	3.828	232.4	44.013	309.60	72.55	184.67	97.0	35.90	0.2	0.723	0.092	
アセチレン	C ₂ H ₂	126.6	4.033	231.8	26.038	308.30	60.34	188.40	112.2	43.47	0	0.268	0.189	
アセトン	CH ₃ COCH ₃	94.9	4.600	560.2	58.080	508.10	46.39	329.22	209.0	73.94	2.9	0.233	0.307	
アルゴン	Ar	268.4	3.542	93.3	39.948	150.86	48.34	87.27	74.6	29.10	0	0.291	-0.002	
アンモニア	NH ₃	129.6	2.900	558.3	17.031	405.40	112.04	239.82	72.5	24.96	1.5	0.255	0.257	
一酸化炭素	CO	207.9	3.690	91.7	28.010	132.85	34.48	81.66	93.1	34.88	0.1	0.292	0.045	
イソブタン	C ₄ H ₁₀	95.3	5.278	330.1	58.123	407.85	35.92	261.34	262.7	100.48	0	0.274	0.200	
エタン	C ₂ H ₆	115.4	4.443	215.7	30.070	305.32	48.72	184.55	145.5	46.15	0	0.279	0.099	
エチレン	C ₂ H ₄	125.0	4.163	224.7	28.054	282.34	50.41	169.42	131.1	51.07	0	0.282	0.009	
塩化エチル	C ₂ H ₅ Cl	120.8	4.898	300.0	64.514	460.30	53.00	285.42	199.0	72.58	2	0.276	0.189	
メタノール	C ₂ H ₅ OH	108.8	4.530	362.6	46.069	513.92	61.48	351.80	167.0	58.68	1.7	0.240	0.649	
ジメチルエーテル	CH ₃ OCH ₃	115.4	4.307	395.0	46.069	400.10	54.00	248.31	170.0	69.07	1.3	0.276	0.203	
メチルアセチレン	CH ₃ CCH	108.9	4.761	251.8	40.065	402.40	56.30	250.12	163.5	62.31	0.7	0.275	0.200	
サイクロプロパン	cyclo-C ₃ H ₆	110.0	4.807	248.9	42.081	398.25	55.75	240.34	162.8	71.76	0	0.274	0.130	
n-プロパノール	n-C ₃ H ₇ OH	97.3	4.549	576.7	60.096	536.78	51.75	370.93	219.0	75.14	1.7	0.254	0.629	
酢酸メチル	CH ₃ COOCH ₃	101.9	4.936	469.8	74.079	506.80	46.90	330.09	228.0	79.89	1.7	0.254	0.322	
酢酸エチル	CH ₃ COOC ₂ H ₅	94.8	5.205	521.3	88.106	523.20	38.30	350.21	286.0	98.55	1.9	0.252	0.361	
エチルエーテル	C ₄ H ₁₀ O	94.3	5.678	313.8	74.123	466.70	32.14	307.59	280.0	104.75	1.3	0.263	0.281	
塩化水素	HCl	182.8	3.339	344.7	36.461	324.69	82.01	188.15	81.0	30.28	1.1	0.249	0.166	
塩素	Cl ₂	166.6	4.217	316.0	70.905	417.00	75.99	239.12	124.0	45.36	0	0.275	0.074	
空気(AIR)	-	215.9	3.711	78.6	28.966	132.50	37.20	79.15	92.7	31.67	0	0.291	0.005	
酸化窒素	NO	226.9	3.492	116.7	30.006	180.00	63.95	121.38	102.9	23.44	0.2	0.251	0.582	
酸素	O ₂	243.0	3.467	106.7	31.999	154.58	49.77	90.17	73.4	27.85	0	0.288	0.020	
ジシアン	(CN) ₂	127.3	4.361	348.6	52.036	400.00	59.00	252.05	194.9	68.59	0	0.268	0.286	
臭化水素	HBr	236.4	3.353	449.0	80.912	363.20	85.10	206.46	100.0	35.85	0.8	0.285	0.069	
臭素	Br ₂	189.9	4.296	507.9	159.808	584.10	103.00	331.90	135.0	51.51	0	0.269	0.119	
水素	H ₂	103.4	2.827	59.7	2.016	32.98	12.93	20.27	64.2	21.61	0	0.305	-0.217	
二酸化炭素	CO ₂	184.2	3.941	195.2	44.010	304.12	72.77	194.65	94.1	32.16	0	0.274	0.225	
二酸化イオウ	SO ₂	161.9	4.112	335.4	64.065	430.80	77.81	263.13	122.0	42.14	1.6	0.269	0.251	
フッ素	F ₂	278.8	3.357	112.6	37.997	144.30	52.15	84.95	66.2	25.16	0	0.288	0.051	
プロパン	C ₃ H ₈	101.4	5.118	237.1	44.097	369.83	42.48	231.02	200.0	74.87	0	0.276	0.152	
プロピレン	C ₃ H ₆	107.1	4.678	298.9	42.081	364.90	46.00	225.46	184.6	71.76	0	0.284	0.142	
ヘキササン	C ₆ H ₁₄	82.3	5.949	399.3	86.177	507.60	30.25	341.88	368.0	131.59	0	0.264	0.300	
ヘリウム	He	234.3	2.551	10.2	4.003	5.19	2.27	4.30	57.3	32.54	0	0.301	-0.390	
メタン	CH ₄	133.8	3.758	148.6	16.043	190.56	45.99	111.66	98.6	35.54	0	0.286	0.011	
よう化水素	HI	234.1	4.221	288.7	127.912	423.90	88.80	237.57	132.7	46.06	0.5	0.288	0.038	
硫化水素	H ₂ S	160.1	3.623	301.1	34.082	373.40	88.46	212.84	98.0	34.32	0.9	0.283	0.090	
水(飽和)	H ₂ O	134.2	2.641	809.1	18.015	647.14	217.80	373.15	55.9	18.07	1.8	0.229	0.344	
クロロフォルム	CHCl ₃	127.7	5.389	340.2	119.377	536.50	54.28	334.33	240.0	80.68	1.1	0.296	0.220	
塩化メチル	CH ₃ Cl	136.1	4.182	350.0	50.488	416.20	65.93	248.95	143.0	50.59	1.9	0.276	0.151	
塩化ニトロシル	NOCl	150.9	4.112	395.3	65.459	440.60	90.00	267.77	134.3	46.10	1.8	0.269	0.280	
シアン化水素	HCN	103.2	3.630	569.1	27.026	456.70	53.20	299.05	139.0	48.26	2.98	0.197	0.388	
ホスフェン	PH ₃	143.6	3.981	251.5	33.998	324.50	64.50	185.42	123.5	45.57	0.6	0.288	0.038	
フッ化水素	HF	155.6	3.148	330.0	20.006	461.00	65.00	292.68	69.0	20.69	1.8	0.117	0.384	
二硫化炭素	CS ₂	125.7	4.483	467.0	76.143	552.20	78.00	319.45	173.0	60.59	0	0.298	0.107	
四塩化炭素	CCl ₄	122.2	5.947	322.1	153.880	556.30	45.57	349.79	276.0	97.07	0	0.271	0.197	
テトラフルオロメタン	CF ₄	210.0	4.662	134.0	88.005	227.51	37.45	145.11	140.7	56.41	0	0.279	0.177	
ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	127.5	4.898	356.3	84.932	510.00	61.00	312.79	193.0	65.43	1.8	0.281	0.204	
エタノール	CH ₃ OH	122.6	3.626	481.8	32.042	512.64	80.97	337.69	118.0	40.73	1.7	0.224	0.565	
クリプトン	Kr	304.7	3.655	178.9	83.800	209.40	55.00	119.74	91.2	34.63	0	0.288	0.001	
キセノン	Xe	290.2	4.082	206.9	131.290	289.74	58.40	118.00	165.0	42.91	0	0.286	-0.342	
窒素	N ₂	206.6	3.798	71.4	28.014	126.20	33.98	77.55	90.1	34.84	0	0.289	0.037	
六フッ化硫黄	SF ₆	188.8	5.128	222.1	146.056	318.72	37.60	209.25	198.4	79.81	0	0.282	0.208	
硝酸	HNO ₃	-	-	-	63.013	520.00	68.00	356.15	145.0	42.35	2.17	0.235	0.700	
四酸化二窒素	N ₂ O ₄	-	-	-	92.011	431.01	101.00	302.22	167.3	63.59	0	0.210	1.007	
二酸化窒素	NO ₂	-	-	-	46.006	431.00	100.00	295.55	170.0	59.50	0.155	0.222	0.862	

注：粘性係数は、100℃での値

無色：出典は文献(1)、：出典は文献(2)、：推定値

NOClおよびHNO₃の臨界容積は、それぞれ(11)および(10)のURLより転載

表 4.2 主要な化学種の粘性係数の推算値と実測値との比較 (その 1)

物質名	化学式	粘性係数		Chapman-Enskog理論						Chapman-Enskog理論(個性補正)					
		η [dP]	η	Tn	Ω_v	η	誤差	δ	ε/k	σ	Tn	Ω_v	η	誤差	
亜酸化窒素	N ₂ O	182.6	1.606	1.277	126.7	182.7	0.0011	0.0117	217.9	3.846	1.7121	1.2451	185.7	0.0173	
アセチレン	C ₂ H ₂	126.6	1.610	1.276	126.8	0.0012	0	222.3	4.100	1.6098	1.2759	100.4	0.0012		
アセトン	CH ₃ COCH ₃	94.9	0.666	1.974	94.1	-0.0088	0.6702	615.3	4.198	0.6064	2.2207	100.8	0.0576		
アルゴン	Ar	268.4	3.999	0.969	268.0	-0.0014	0	103.0	3.995	3.9995	0.9690	268.0	-0.0014		
アンモニア	NH ₃	129.6	0.668	1.970	128.4	-0.0091	0.7292	478.6	2.860	0.7797	1.9520	133.3	0.0283		
一酸化炭素	CO	207.9	4.069	0.965	207.6	-0.0016	0.0068	96.4	3.809	3.8723	0.9761	192.6	-0.0735		
インブタン	C ₄ H ₁₀	95.3	1.130	1.497	94.3	-0.0109	0	308.4	5.420	1.1304	1.4969	94.3	-0.0109		
エタン	C ₂ H ₆	115.4	1.730	1.240	115.5	0.0007	0	217.8	4.182	1.7299	1.2401	115.5	0.0007		
エチレン	C ₂ H ₄	125.0	1.661	1.260	125.0	0.0005	0	199.9	4.326	1.6607	1.2601	125.0	0.0005		
塩化エチル	C ₂ H ₅ Cl	120.8	1.244	1.429	120.8	0.0001	0.3746	398.2	4.599	0.9370	1.6772	116.7	-0.0335		
メタノール	C ₂ H ₅ OH	108.8	1.029	1.569	108.7	-0.0015	0.2716	484.9	4.395	0.8202	1.7852	101.5	-0.0674		
シクロヘキサン	CH ₂ (C ₆ H ₁₀)	115.4	0.945	1.640	115.0	-0.0033	0.1912	306.9	4.710	1.2158	1.4508	107.8	-0.0579		
アセチレン	CH ₃ CCH	108.9	1.482	1.321	109.0	0.0014	0.0610	296.6	4.615	1.2582	1.4220	107.8	-0.0102		
サイクロヘキサン	cyclo-C ₆ H ₁₂	110.0	1.499	1.314	110.1	0.0014	0	283.6	4.845	1.4992	1.3142	110.1	0.0014		
n-プロパン	n-C ₃ H ₈	97.3	0.647	2.004	96.4	-0.0093	0.2012	460.7	4.837	0.8099	1.7892	95.5	-0.0185		
酢酸メチル	CH ₃ COOCH ₃	101.9	0.794	1.798	101.3	-0.0061	0.2126	412.4	4.927	0.9048	1.6877	108.3	0.0626		
酢酸エチル	CH ₃ COOC ₂ H ₅	94.8	0.716	1.900	94.0	-0.0083	0.2029	435.4	5.293	0.8571	1.7361	99.5	0.0497		
エチルエーテル	C ₂ H ₅ O	94.3	1.189	1.460	94.3	0.0000	0.1018	367.8	5.472	1.0144	1.5829	93.7	-0.0066		
塩化水素	HCl	182.8	1.083	1.530	182.6	-0.0011	0.4120	271.0	3.400	1.3769	1.3885	193.9	0.0610		
塩素	Cl ₂	166.6	1.181	1.465	166.6	-0.0001	0	282.2	4.158	1.1809	1.4652	166.6	-0.0001		
空気(AIR)	-	215.9	4.747	0.935	215.6	-0.0016	0	93.4	3.689	4.7475	0.9346	215.6	-0.0016		
酸化窒素	NO	226.9	3.198	1.022	226.6	-0.0014	0.0273	143.4	3.336	2.6028	1.0814	234.7	0.0344		
酸素	O ₂	243.0	3.497	1.000	242.7	-0.0014	0	106.4	3.534	3.4972	0.9997	242.7	-0.0014		
シアン	(CN) ₂	127.3	1.070	1.538	127.1	-0.0014	0	297.4	4.773	1.0704	1.5382	127.1	-0.0014		
臭化水素	HBr	236.4	0.831	1.755	235.1	-0.0057	0.1677	252.5	3.799	1.4776	1.3261	242.3	0.0251		
臭素	Br ₂	189.9	0.735	1.874	188.5	-0.0078	0	391.6	4.338	0.7347	1.8739	188.5	-0.0078		
水素	H ₂	103.4	6.250	0.889	103.1	-0.0029	0	23.9	3.248	6.2504	0.8885	103.1	-0.0029		
二酸化炭素	CO ₂	184.2	1.912	1.195	184.3	0.0006	0	229.7	3.708	1.9116	1.1949	184.3	0.0006		
二酸化イオウ	SO ₂	161.9	1.113	1.509	161.8	-0.0008	0.4479	391.5	3.756	0.9532	1.6747	174.7	0.0791		
フッ素	F ₂	278.8	3.314	1.013	278.4	-0.0014	0	100.2	3.416	3.3139	1.0130	278.4	-0.0014		
プロパン	C ₃ H ₈	101.4	1.574	1.288	101.5	0.0014	0	272.6	4.914	1.5738	1.2877	101.5	0.0014		
プロピレン	C ₃ H ₆	107.1	1.248	1.427	107.1	0.0006	0	266.0	4.845	1.2484	1.4267	107.1	0.0006		
ヘキサン	C ₆ H ₁₄	82.3	0.935	1.650	82.0	-0.0037	0	403.4	5.930	0.9345	1.6495	82.0	-0.0037		
ヘリウム	He	234.3	36.512	0.680	233.1	-0.0054	0	5.1	3.722	36.5117	0.6801	233.1	-0.0054		
メタン	CH ₄	133.8	2.511	1.093	133.8	-0.0002	0	131.8	3.833	2.5111	1.0929	133.8	-0.0002		
ヨウ化水素	HI	234.1	1.293	1.404	233.2	-0.0042	0.0443	281.0	4.176	1.3277	1.3868	241.1	0.0298		
硫化水素	H ₂ S	160.1	1.239	1.432	160.2	0.0004	0.2151	266.3	3.716	1.4014	1.3598	160.3	0.0013		
水(飽和)	H ₂ O	134.2	0.461	2.373	132.2	-0.0146	0.9322	937.7	2.378	0.3979	2.9741	130.1	-0.0303		
クロロホルム	CHCl ₃	127.7	1.097	1.519	127.7	-0.0007	0.0870	398.4	5.022	0.9366	1.6492	135.5	0.0603		
塩化メチル	CH ₃ Cl	136.1	1.066	1.541	135.9	-0.0015	0.5561	411.8	3.853	0.9060	1.7448	141.4	0.0392		
塩化ニトロシル	NOCl	150.9	0.944	1.641	150.3	-0.0036	0.5092	422.5	3.795	0.8833	1.7579	164.8	0.0920		
シアン化水素	HCN	103.2	0.656	1.990	102.2	-0.0092	1.1937	1006.6	2.993	0.3707	3.3847	88.4	-0.1432		
ホスフェン	PH ₃	143.6	1.484	1.320	143.7	0.0009	0.0827	220.7	4.152	1.6905	1.2521	139.2	-0.0301		
ア化水素	HF	155.6	1.131	1.497	155.5	-0.0007	1.0380	829.1	2.390	0.4501	2.8789	140.2	-0.0990		
一酸化炭素	CS ₂	125.7	0.799	1.792	124.9	-0.0064	0	377.0	4.579	0.7990	1.7920	124.9	-0.0064		
四塩化炭素	CCl ₄	122.2	1.158	1.479	122.3	0.0008	0	412.8	5.358	1.1585	1.4789	122.3	0.0008		
トリフルオロメタン	CF ₃	210.0	2.785	1.061	209.8	-0.0009	0	171.2	4.472	2.7847	1.0607	209.8	-0.0009		
シアノロメタン	CH ₃ CN	121.5	1.047	1.555	121.3	-0.0014	0.3071	414.4	4.521	0.9006	1.7029	136.5	0.0708		
エタノール	CH ₃ OH	122.6	0.774	1.822	121.8	-0.0066	0.4076	484.5	3.758	0.7701	1.8707	110.4	-0.0994		
クリプトン	Kr	304.7	2.086	1.159	304.8	0.0002	0	141.3	3.800	2.0858	1.1592	304.8	0.0002		
キセノン	Xe	290.2	1.804	1.221	290.4	0.0008	0	139.2	4.002	1.8035	1.2207	290.4	0.0008		
窒素	N ₂	206.6	5.226	0.917	206.2	-0.0019	0	91.5	3.808	5.2262	0.9174	206.2	-0.0019		
六フッ化硫黄	SF ₆	188.8	1.680	1.254	188.9	0.0008	0	246.9	5.020	1.6801	1.2543	188.9	0.0008		

表 4.2 主要な化学種の粘性係数の推算値と実測値との比較 (その2)

物質名	化学式	対称状態原理(Thodos)				対称状態原理(Lucas)				Chung					
		η (cP)	η	誤差	μ_r	η	誤差	μ_r	ϵ/k	σ	F_c	η	誤差		
亜酸化窒素	N ₂ O	182.6	0.0225	-0.4747	0.00161	0.000393	1.0000	182.7	0.0009	0.1515	3.717	0.9747	184.6	0.0110	
アセチレン	C ₂ H ₂	126.6	1.2103	-0.0180	0	0.00578	1	124.9	-0.0139	0	244.8	3.902	0.9479	125.5	-0.0087
アセトン	CH ₃ COCH ₃	94.9	0.7344	0.0498	0.08032	0.00501	1.2263	109.0	0.1487	1.1685	4.01	1.0254	105.4	0.1103	
アルゴン	Ar	268.4	2.4735	0.0152	0	0.00480	1	273.5	0.0190	0	119.8	3.405	1.0006	273.2	0.0179
アンモニア	NH ₃	129.6	0.9204	-0.0393	0.08153	0.00495	1.1034	124.1	-0.0423	1.1490	321.9	3.373	1.0321	130.6	0.0073
一酸化炭素	CO	207.9	2.8088	-0.0098	0.00104	0.007703	1	205.5	-0.0116	0.1181	105.5	3.667	0.9876	201.1	-0.0330
イソブタン	C ₄ H ₁₀	95.3	0.9149	0.0328	0	0.00572	1	96.7	0.0145	0	323.9	5.181	0.9449	93.3	-0.0210
エタン	C ₂ H ₆	115.4	1.2222	0.0355	0	0.00618	1	117.6	0.0188	0	242.5	4.255	0.9727	116.9	0.0127
エチレン	C ₂ H ₄	125.0	1.3216	0.0354	0	0.00618	1	126.4	0.0110	0	224.2	4.110	0.9976	128.1	0.0251
塩化エチル	C ₂ H ₅ Cl	120.8	0.8107	0.0245	0.05319	0.00428	1.0249	117.7	-0.0250	0.8677	365.5	4.723	0.9814	115.6	-0.0426
メタノール	C ₂ H ₅ OH	108.8	0.7261	0.0268	0.03576	0.00467	1.1890	112.1	0.0301	0.7619	4.455	1.0160	107.4	-0.0135	
ジメチルエーテル	CH ₃ OCH ₃	115.4	0.9326	0.0280	0.03030	0.00488	1.0249	118.3	0.0253	0.6545	317.7	4.482	0.9549	113.3	-0.0186
ジエチルエーテル	CH ₃ CCH ₃	108.9	0.9273	0.0292	0.00906	0.00510	1	110.0	0.0102	0.3583	319.5	4.424	0.9459	107.1	-0.0165
ブチルアルコール	C ₄ H ₉ OH	110.0	0.9370	0.0287	0	0.00500	1	113.3	0.0302	0	316.2	4.417	0.9642	112.7	0.0251
n-プロピルアルコール	n-C ₃ H ₇ OH	97.3	0.6952	0.0265	0.02759	0.00462	1.1102	101.3	0.0412	0.6510	426.3	4.876	0.9803	96.5	-0.0081
酢酸メチル	CH ₃ COOCH ₃	101.9	0.7363	0.0252	0.02895	0.00440	1.1102	112.6	0.0151	0.6566	402.4	4.942	0.9222	101.2	-0.0077
酢酸エチル	CH ₃ COOC ₂ H ₅	94.8	0.7132	0.0266	0.02685	0.00464	1.1204	104.4	0.1008	0.6449	415.5	5.330	0.9107	92.1	-0.0284
エチルアルコール	C ₂ H ₅ OH	94.3	0.7996	-0.0477	0.01326	0.00558	1	86.8	-0.0791	0.4722	370.6	5.293	0.9255	92.4	-0.0198
塩化水素	HCl	182.8	1.1493	0.0230	0.05003	0.00401	1.383	194.7	0.0653	0.8906	257.8	3.500	0.9914	188.8	0.0330
塩素	Cl ₂	166.6	不適	ハロゲン	不適	ハロゲン	不適	ハロゲン	不適	ハロゲン	331.1	4.034	0.9796	174.3	0.0460
空気(AIR)	-	215.9	2.8162	0.0376	0	0.00657	1	220.4	0.0207	0	105.2	3.661	0.9986	207.5	-0.0392
酸化窒素	NO	226.9	2.0731	0.0271	0.00420	0.00473	1	241.7	0.0651	0.1930	142.9	3.791	0.8387	152.7	-0.3269
酸素	O ₂	243.0	2.4140	0.0303	0	0.00528	1	244.0	0.0039	0	122.8	3.387	0.9945	244.1	0.0045
ジメチルアミン	(CH ₃) ₂ NH	127.3	0.9329	0.0248	0	0.00433	1	130.2	0.0226	0	317.6	4.691	0.9212	106.0	-0.1673
臭化水素	HBr	236.4	1.0274	0.0153	0.02195	0.00268	1.0000	231.1	-0.0225	0.5512	288.4	3.755	0.9864	231.2	-0.0219
臭素	Br ₂	189.9	不適	ハロゲン	不適	ハロゲン	不適	ハロゲン	不適	ハロゲン	463.8	4.150	0.9672	205.0	0.0792
水素	H ₂	103.4	不適	ハロゲン	不適	水素	不適	ハロゲン	不適	水素	26.2	3.239	1.0598	94.5	-0.0860
二酸化炭素	CO ₂	184.2	1.2270	0.0224	0	0.00391	1	186.7	0.0134	0	241.5	3.680	0.9380	182.6	-0.0085
二酸化エチル	SO ₂	161.9	0.8662	0.0188	0.05705	0.00329	1.0465	167.0	0.0317	0.9164	342.1	4.012	0.9725	163.6	0.0105
フッ素	F ₂	278.8	不適	ハロゲン	不適	ハロゲン	不適	ハロゲン	不適	ハロゲン	114.6	3.273	0.9859	287.5	0.0314
フロロハロゲン	C ₂ H ₅ F	101.4	1.0090	0.0331	0	0.00578	1	105.2	0.0379	0	293.7	4.731	0.9581	103.6	0.0219
フロロハロゲン	C ₂ H ₅ Cl	107.1	1.0226	0.0321	0	0.00560	1	110.0	0.0276	0	289.8	4.606	0.9609	107.7	0.0061
ヘキサゲン	C ₆ H ₁₄	82.3	0.7351	-0.0137	0	0.00547	1	81.5	-0.0090	0	403.1	5.797	0.9173	78.8	-0.0423
ヘリウム	He	234.3	不適	ハロゲン	不適	ハロゲン	不適	ハロゲン	不適	ハロゲン	4.1	3.119	1.1075	197.6	-0.1566
メタン	CH ₄	133.8	1.9582	0.0467	0	0.00814	1	134.2	0.0028	0	151.3	3.737	0.9970	134.1	0.0023
メチルアルコール	CH ₃ OH	234.1	0.8803	0.0122	0.00657	0.00212	1	250.9	0.0716	0.2768	336.6	4.126	0.9899	224.3	-0.0421
硫化水素	H ₂ S	160.1	0.9993	0.0232	0.02732	0.00404	1.0093	150.6	-0.0595	0.6177	296.5	3.730	0.9838	149.8	-0.0646
水(飽和)	H ₂ O	134.2	0.5766	0.0191	0.08957	0.00334	1.2492	130.7	-0.0258	1.2426	513.9	3.093	1.0459	126.9	-0.0545
クロロホルム	CHCl ₃	127.7	0.6955	0.0182	0.01213	0.00317	1	132.8	0.0399	0.4025	426.0	5.028	0.9409	122.9	-0.0382
塩化メチル	CH ₃ Cl	136.1	0.8966	0.0236	0.07303	0.00411	1.0244	135.2	-0.0066	1.0226	330.5	4.231	1.0229	139.8	0.0072
塩化ニトロシル	NOCl	150.9	0.8469	0.0170	0.07984	0.00296	1.0466	181.3	0.2017	0.9550	349.9	4.191	0.9720	149.8	-0.0072
シアニ化水素	HCN	103.2	0.8171	0.0377	0.12040	0.00658	1.5149	114.0	0.1046	1.5530	362.7	4.191	1.2364	120.2	0.1655
ホスフェン	PH ₃	143.6	1.1499	0.0280	0.01172	0.00488	1	141.1	-0.0175	0.3935	257.7	4.029	0.9909	137.6	-0.0418
フッ化水素	HF	155.6	0.8094	0.0384	0.05267	0.00671	2.5242	184.7	0.1871	1.3251	366.1	3.318	1.0762	142.9	-0.0813
二硫化炭素	CS ₂	125.7	0.6758	0.0180	0	0.00314	1	130.6	0.0390	0	438.5	4.508	0.9704	124.0	-0.0139
四塩化炭素	CCl ₄	122.2	0.6708	0.0181	0	0.00316	1	128.6	0.0530	0	441.8	5.267	0.9457	125.3	0.0256
トリフルオロメタン	CF ₃ H	210.0	1.6401	0.0235	0	0.00411	1	229.8	0.0942	0	180.7	4.208	0.9512	223.4	0.0640
ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	127.5	0.7317	0.0198	0.04039	0.00345	1.0124	130.1	0.0202	0.7533	405.0	4.675	0.9629	126.0	-0.0122
エタノール	CH ₃ OH	122.6	0.7279	0.0267	0.04733	0.00466	1.2999	123.2	0.0044	0.9075	407.1	3.968	1.0593	117.8	-0.0391
クロプトン	Kr	304.7	1.7820	0.0184	0	0.00333	1	314.9	0.0333	0	166.3	3.641	0.9997	314.5	0.0061
キセノン	Xe	290.2	1.2879	0.0149	0	0.00280	1	293.3	0.0107	0	230.1	4.437	1.0943	258.1	-0.1106
窒素	N ₂	206.6	2.9568	0.0403	0	0.00704	1	213.2	0.0321	0	100.2	3.627	0.9898	208.5	0.0092
六フッ化硫黄	SF ₆	188.8	1.1708	0.0183	0	0.00336	1	208.1	0.1023	0	253.1	4.718	0.9427	199.3	0.0560

表 4.3 推算値と実測値の誤差の平均

手法名	誤差の平均値	
	極性分子	無極性分子
Chapman-Enskog理論	0.0038	0.0022
Chapman-Enskog理論(極性補正)	0.0510	0.0022
対応状態原理(Thodos)	0.0756	0.0261
対応状態原理(Lucas)	0.0572	0.0290
Chung	0.0475	0.0428

表 4.4 再処理施設の廃液貯槽の沸騰事故解析に必要な
粘性係数および Lennard-Jones パラメータ

化学種	粘性係数 [μP] @100°C	Lennard-Jones パラメータ	
		σ	ϵ/k
HNO ₃	137.3	3.966	518.5
N ₂ O	182.6	3.828	232.4
NO	226.9	3.492	116.7
NO ₂	98.4	4.810	469.8
N ₂ O ₄	227.1	3.510	314.9

注) N₂O および NO の数値は文献(9)より転載

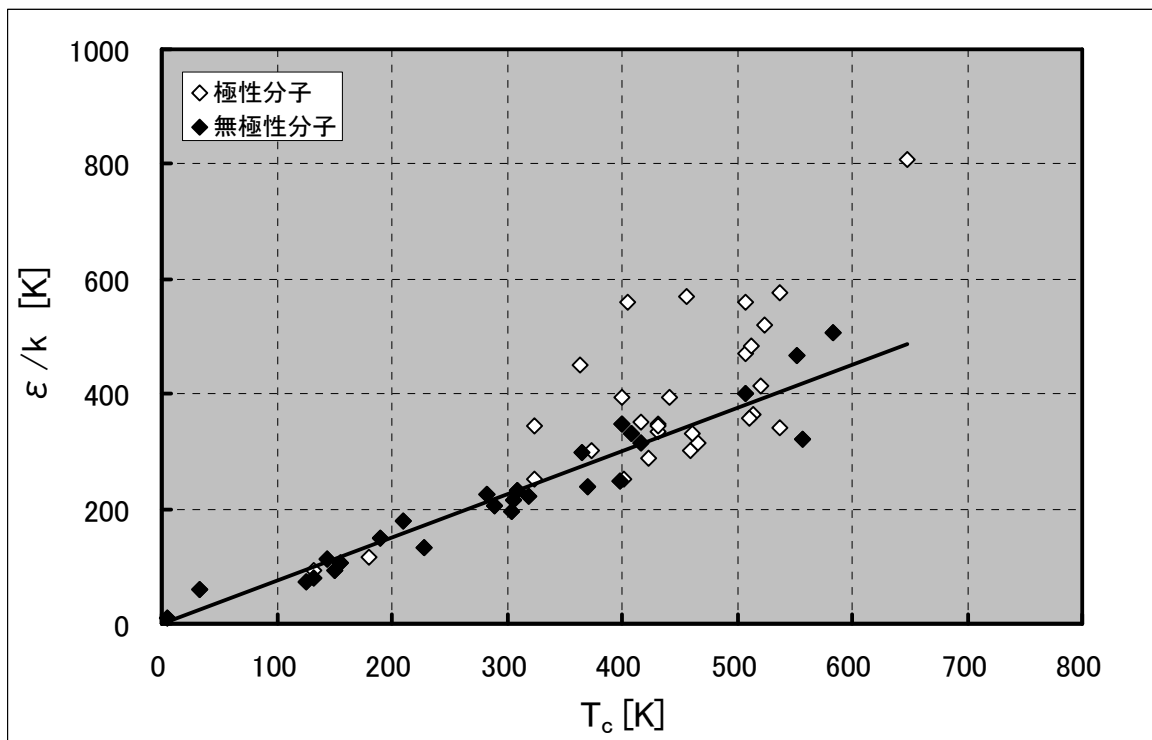


図 4.1 ϵ/k と臨界温度との相関関係

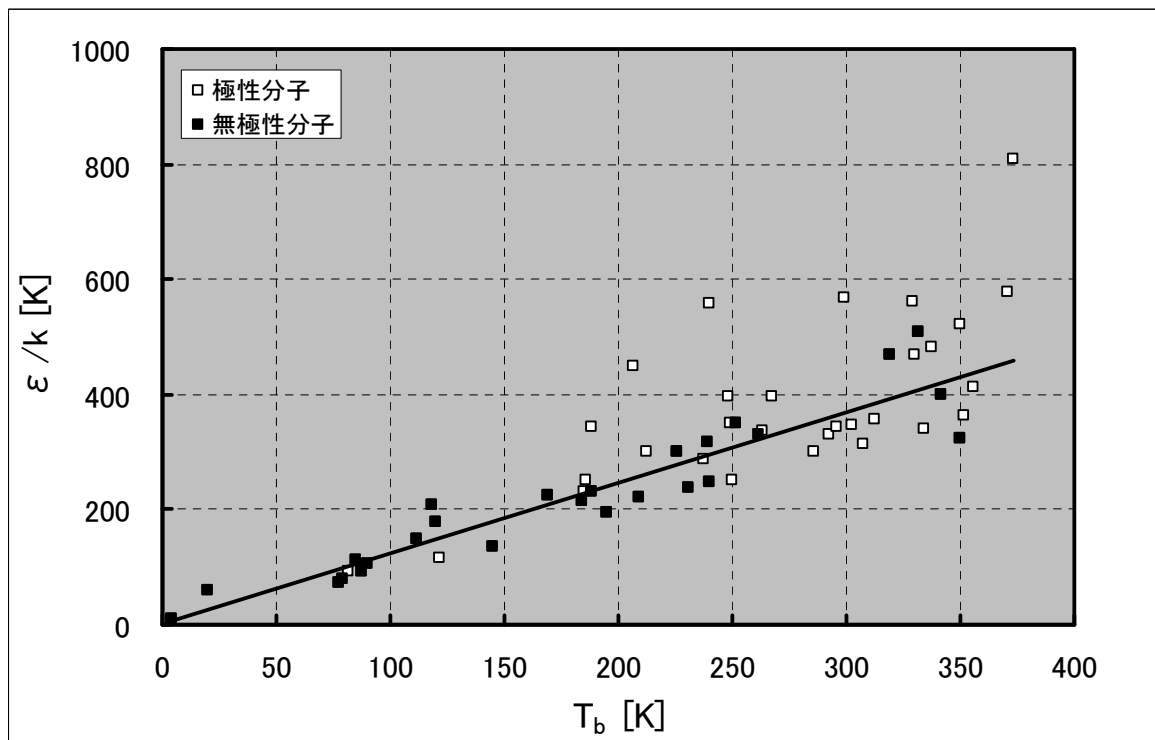


図 4.2 ϵ/k と沸点との相関関係

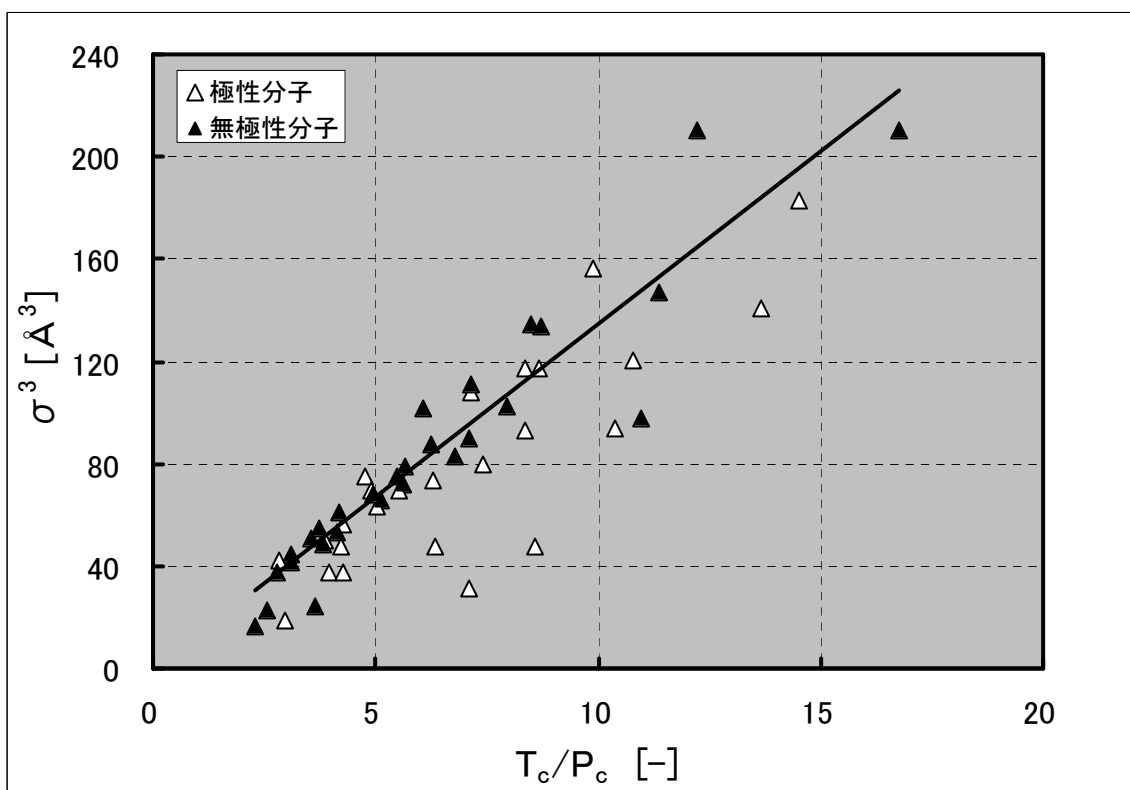


図 4.3 σ と臨界圧力に対する臨界温度の比との相関関係

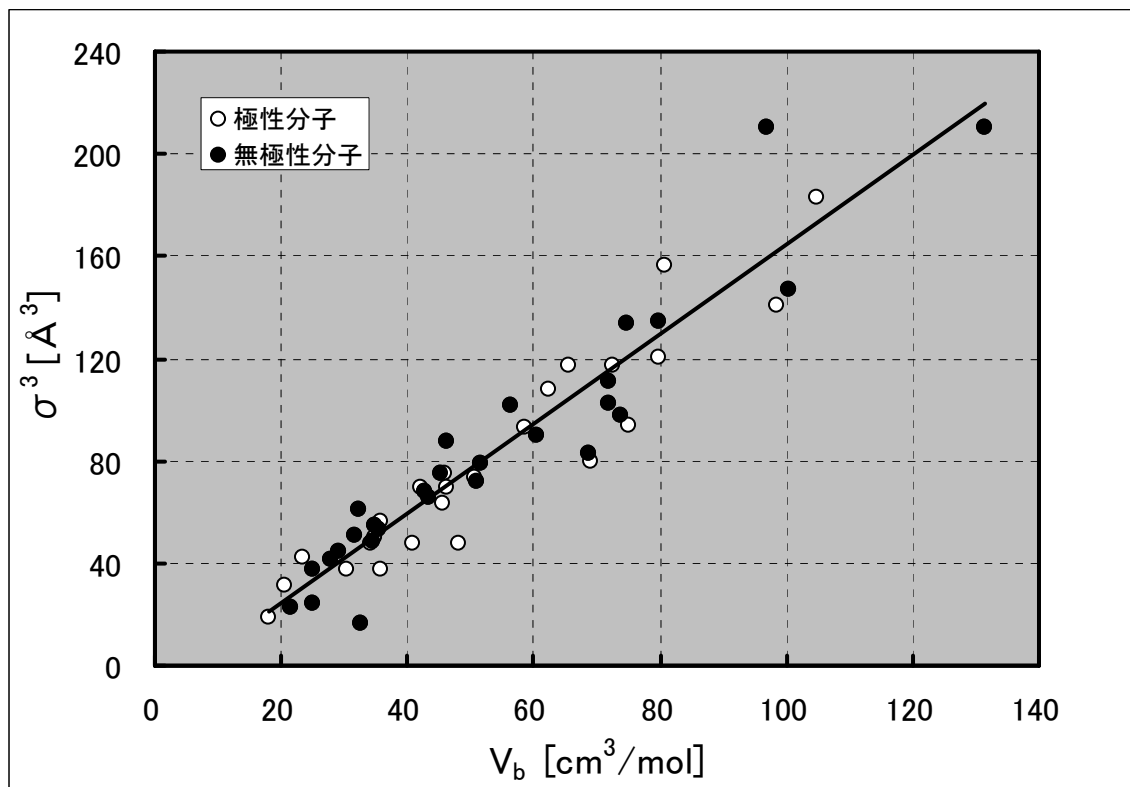


図 4.4 σ と沸点分子容との相関関係

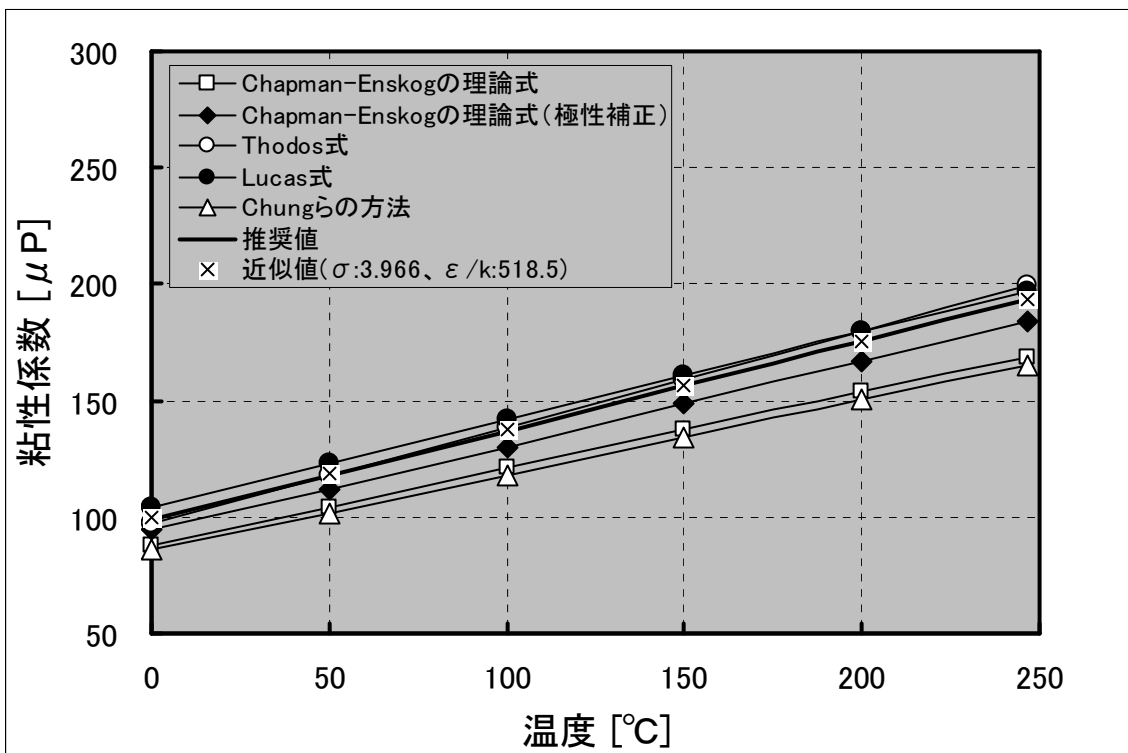


図 4.5 硝酸の粘性係数

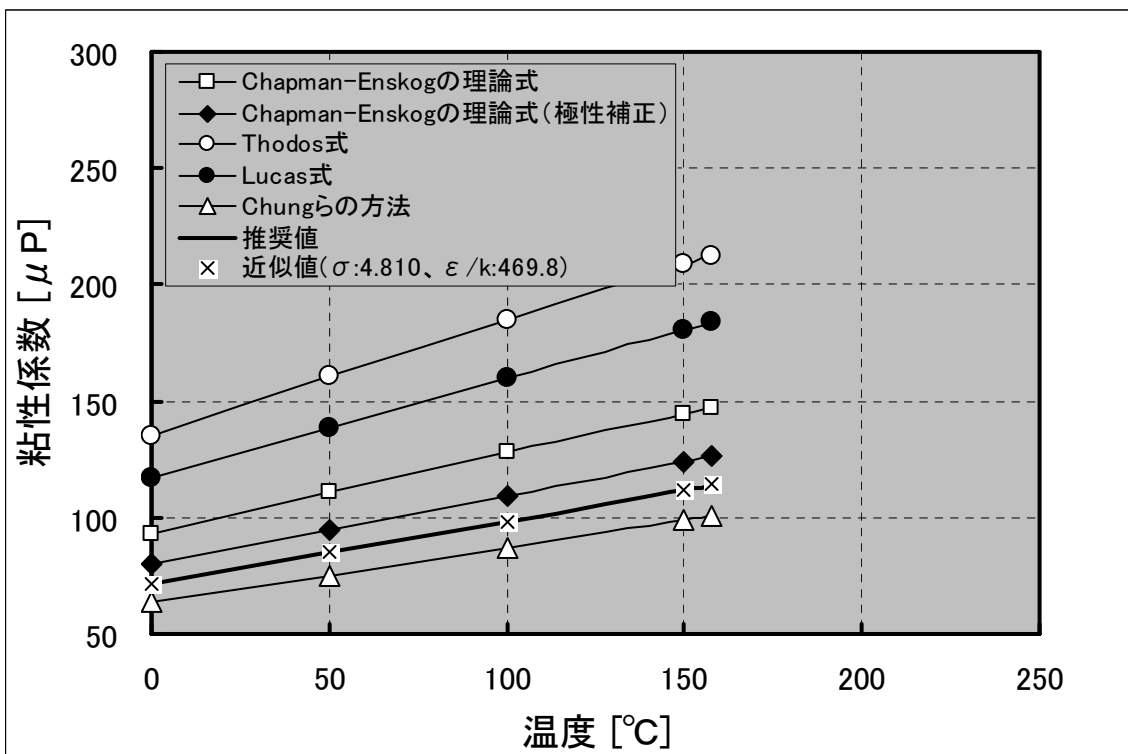


図 4.6 二酸化窒素の粘性係数

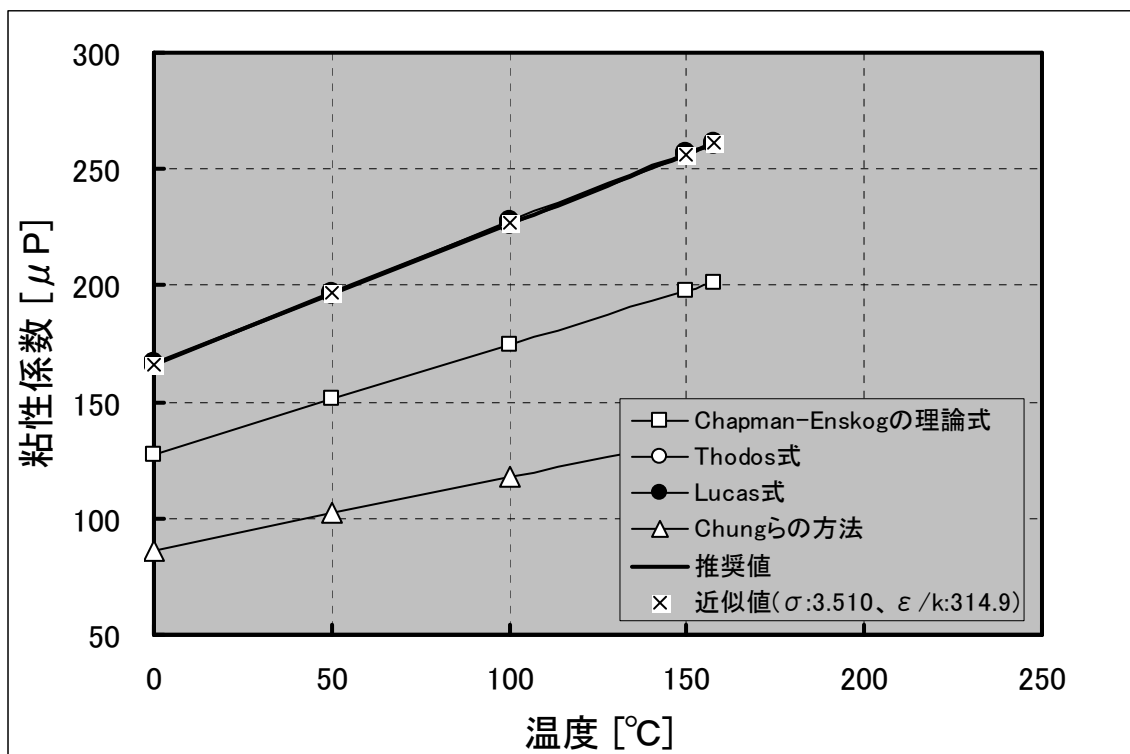


図 4.7 四酸化二窒素の粘性係数

5. まとめ

代表的な核燃料施設である再処理施設で想定される再処理廃液の沸騰事故での施設内でのエアロゾル移行挙動を解析する手法を整備するために、既存の原子炉施設のシビアアクシデント解析のために開発された既存の計算コードを対象にエアロゾルに移行挙動に関わる気体の物性値の取扱について調査した。その結果、粘性係数および Lennard-Jones パラメータから主要なエアロゾル移行挙動に係る主要な速度式に含まれるパラメータが計算できることがわかった。そこで、これらの計算コードを再処理施設の廃液貯槽の沸騰事故に適用するために必要となる硝酸蒸気、二酸化窒素、四酸化二窒素の物性値の一つである粘性係数および Lennard-Jones パラメータの推算を試みた。その結果および実測値がある他の NO_x のデータも含めて、解析で用いる推奨値について整理した。

今後、上記の Lennard-Jones パラメータを ART に組み込み、同コードを再処理施設の事故解析利用するための改良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) R. O. Gauntt, et al., "MELCOR Computer Code Manuals, Vol. 2:Reference Manuals, Version 1.8.5 May 2000," NUREG/CR-6119, Vol. 2, Rev. 2, SAND2000-2417/2, (2000).
- (4) 石神 努 他、「炉心溶融事故時 FP 移行挙動解析コード ART の使用手引」, JAERI-M 88-093 (1988).
- (5) USNRC, "VICTORIA 2.0 : A Mechanistic Model for Radionuclide Behavior in a Nuclear Reactor Coolant System Under Severe Accident Conditions," NUREG/CR-6131, SAND93-2301, (1998).
- (6) 石川 淳 他、「THALES-2 コードによる BWR Mark-II を対象としたレベル 3PSA のための系統的なソースターム解析」、JAERI-Research 2005-021 (2005).
- (7) Poling, B.E., et al, "The Properties of Gases and Liquids 5th Edition," McGraw-Hill book Co., New York, (2005).
- (8) 大江 修造、「物性推算法」、データブック出版社.
- (9) Svehla, R.A., NASA Technical Report R-132, Lewis Research Center (1962).
- (10) <http://enggyd.blogspot.jp/2010/02/nitric-acid.html>
- (11) <http://www.fiz-cheme.de/>