

再処理施設の蒸発乾固事故解析での
気体状 Ru の移行挙動に影響する
硝酸 - 水混合蒸気の凝縮のモデル化

Development of Analytical Model for Condensation of
Vapor Mixture of Nitric Acid and Water Affected Volatilized Ruthenium Behavior in
Accident of Evaporation to Dryness by Boiling of
Reprocessed High Level Liquid Waste at Fuel Reprocessing Facilities

吉田 一雄

Kazuo YOSHIDA

安全研究・防災支援部門

安全研究センター

リスク評価研究ディビジョン

Risk Analysis and Application Research Division

Nuclear Safety Research Center

Sector of Nuclear Safety Research and Emergency Preparedness

August 2016

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発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。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方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
Institutional Repository Section,
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,
Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, 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, 2016

再処理施設の蒸発乾固事故解析での気体状 Ru の移行挙動に影響する
硝酸-水混合蒸気の凝縮のモデル化

日本原子力研究開発機構 安全研究・防災支援部門
安全研究センター
リスク評価研究ディビジョン
吉田 一雄

(2016年7月11日受理)

再処理施設では、全交流電源の喪失等により長時間にわたり冷却機能が失われると、貯槽中の高レベル放射性廃液が沸騰し、乾固に至る事故（蒸発乾固事故）が、重大事故の一つとして想定される。廃液の沸騰により硝酸及び水が蒸発することで濃縮が進み、廃液温度が 120 °C 以上になる沸騰晩期から乾固段階において気体状 Ru が発生し、硝酸-水混合蒸気の凝縮に伴い凝縮液中に移行することが、実廃液及び模擬廃液を用いた実験で確認されている。貯槽から流出した硝酸-水混合蒸気は建屋内の構造物壁面で除熱され凝縮する。この際に気体状 Ru は凝縮水に移行することが想定され、建屋内での Ru の移行量を定量化する上で、硝酸-水混合蒸気の凝縮過程の模擬が重要である。

本報では、硝酸水溶液の気液平衡を決定する活量係数を定式化し、気液平衡状態での硝酸及び水の混合蒸気の凝縮過程を定量的に記述するための解析モデルを提案した。併せて解析に必要な硝酸水溶液の気液平衡に係る物性値を整理した。さらに模擬廃液を用いた実験の模擬により提案した解析モデルの実用への見通しを得た。

Development of Analytical Model for Condensation of
Vapor Mixture of Nitric Acid and Water Affected Volatilized Ruthenium Behavior in
Accident of Evaporation to Dryness by Boiling of
Reprocessed High Level Liquid Waste at Fuel Reprocessing Facilities

Kazuo YOSHIDA

Risk Analysis and Application Research Division
Nuclear Safety Research Center
Sector of Nuclear Safety Research and Emergency Preparedness
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received July 11, 2016)

An accident of evaporation to dryness by boiling of high level liquid waste is postulated as one of the severe accidents caused by the loss of cooling function at a fuel reprocessing plant. In this case, continuous vaporizing of nitric acid and water leads to increase Ru volatilization in liquid waste temperature over 120 °C at later boiling and dry out phases. It has been observed at the experiments with actual and synthetic liquid waste that some amount of Ru volatilizes and transfers into condensed nitric acid solution at those phases. The nitric acid and water vapor flowing from waste tank are expected to condense at compartments of actual facilities building. The volatilized Ru could transfer into condensed liquid. It is key issues for quantifying the amount of transferred Ru through the facility building to simulate these thermodynamic and chemical behaviors.

An analytical model has been proposed in this report based on the condensation mechanisms of nitric acid and water in vapor-liquid equilibria. It has been also carried out for the proposed model being feasible to formulate the activity coefficients and to review the thermodynamic properties of nitric acid solution. Practicability of the proposed analytical model has been shown successfully through the feasibility study with simulation of an experiment result.

Keywords: Spent Fuel Reprocessing Plant, Radioactive Liquid Waste, Accident of Evaporation to Dryness by Boiling, Ruthenium, Volatilization, Nitric Acid, Vapor-liquid Equilibria, Condensation, Activity Coefficient, Thermodynamic Properties

目次

1. はじめに	1
2. 気液平衡を考慮した凝縮モデル	2
2.1 モデル化に際しての仮定	2
2.2 質量及び圧力バランスの式	2
3. 二成分非理想混合溶液の気液平衡	4
3.1 二成分理想混合溶液の気液平衡	4
3.2 活量係数の半理論式	4
3.3 Wilson 定数の温度依存性	4
4. 硝酸及び水の蒸気圧	6
4.1 Antoine の推算式	6
4.2 硝酸の蒸気圧の推算式	6
4.3 水の蒸気圧の推算式	6
5. 硝酸水溶液の気液平衡データ	9
5.1 大気圧での気液平衡データ	9
5.2 気圧が 26.66 kPa での気液平衡データ	11
5.3 気圧が 4.0 kPa での気液平衡データ	12
6. Wilson 定数の温度依存式	13
6.1 気液平衡データからの活量係数の算出	13
6.2 Wilson 定数の推算	13
6.3 Wilson 定数の温度依存性の定量化	16
6.4 温度の関数の Wilson 定数	17
7. 硝酸水溶液の熱物性	18
7.1 蒸発潜熱	18
7.2 定圧比熱	18
8. 試解析	20
8.1 解析の対象とする実験	20
8.2 気液各相の硝酸モル分率の模擬	21
9. まとめ	23
参考文献	23

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Condensation model based on vapor-liquid equilibria	2
2.1 Assumption for Modeling	2
2.2 Mass and pressure balance equation	2
3. Binary vapor-liquid equilibria in non-ideal mixture	4
3.1 Binary vapor-liquid equilibria in deal mixture	4
3.2 Semi-theoretical equation of activity coefficients	4
3.3 Temperature dependence of Wilson constants	4
4. Vapor pressure of pure nitric acid and water	6
4.1 Antoine equation	6
4.2 Equation for nitric acid	6
4.3 Equation for water	6
5. Experimental data of vapor-liquid equilibria of nitric acid solutions	9
5.1 Data at atmospheric pressure	9
5.2 Data at pressure of 26.66 kPa	11
5.3 Data at pressure of 4.0 kPa	12
6. Temperature dependent equations of Wilson constants	13
6.1 Calculation of activity coefficients from experimental equilibrium data	13
6.2 Estimation of Wilson constants	13
6.3 Qualification of temperature dependence of Wilson constants	16
6.4 Temperature correlated equations of Wilson constants	17
7. Thermodynamic properties of nitric acid solution	18
7.1 Enthalpy of vaporization	18
7.2 Constant pressure heat capacity	18
8. Trial simulation	20
8.1 Simulated Experiment	20
8.2 Simulation result of mole fraction of nitric acid in liquid and vapor phase	21
9. Summary	23
References	23

1. はじめに

再処理施設で想定される重大事故の一つである蒸発乾固事故は、高レベル放射性廃液を内蔵する貯槽の冷却機能の喪失により発生する。冷却機能が失われると貯槽内の廃液が沸騰し大量の硝酸蒸気及び水蒸気が発生し、平常時に比べ気相への放射性物質の移行は増大する。沸騰状態の継続により徐々に液体成分を失いつつ廃液温度は上昇する。このとき核分裂生成物の一つである Ru は揮発性の化学種に変化し気相へ移行するため、貯槽外に漏れ出す放射性物質の量は急増し、やがて乾固に至る。乾固後には、廃液中の核分裂生成物の硝酸塩の脱硝反応により NO_x ガスが発生する。

溶液の沸騰及び脱硝反応に伴い発生する気体（水蒸気、硝酸蒸気あるいは NO_x ガス）とともに貯槽から放出される放射性物質は、貯槽の圧力上昇を防止する目的で設置される廃ガスシールポットから廃ガス処理セル内に流出するとされる⁽¹⁾。セルに流出した放射性物質を含む気体は、セル排気系から排気筒放出されるか、またはセルから給気系を逆流して建屋内へ移行し建屋排気系から排気筒放出される。貯槽内で発生した放射性物質を含む蒸気等が、セル内へ流出し、換気系を經由して建屋内の区画へ移行する事故シナリオを想定した場合、貯槽から流出した硝酸を含む蒸気は、建屋内の区画で凝縮する⁽²⁾。

参考文献(3)によれば蒸気の凝縮を伴う硝酸+水蒸気雰囲気中では、気化した Ru は凝縮液へ移行することが観察されている。移行量は、気相部温度、気相部硝酸モル分率、凝縮水硝酸濃度等に依存すると考えられ、移行に係る物理化学的なメカニズム及び移行量の定量化に向けて実験的な研究が進められている⁽⁴⁾。一方、Ru の移行挙動を評価するためには、施設内での水及び硝酸蒸気の凝縮を伴う熱流動解析において気液各相の硝酸モル分率を推定する必要がある。

貯槽から流出した硝酸を含む蒸気は、建屋内の区画においてコンクリート壁面で除熱され、水-硝酸-空気の3成分系の気液共存状態を形成する。蒸発乾固事故では、事象の進展が緩やかであり、発生した蒸気は凝縮するとともに排気系を經由して建屋外に放出されるため施設内は大気圧で推移する。建屋内では、非凝縮気体の空気の分圧分を差し引いた圧力で水及び硝酸は飽和状態となり、100℃未満の温度で硝酸及び水は気液平衡状態を形成する。このため施設内の硝酸及び水の凝縮を解析的に取り扱うには1気圧未満の任意の圧力における硝酸水溶液の気液平衡データが必要である。

硝酸水溶液は非理想混合溶液でありラウールの法則が成立しないため、純粋溶液の飽和蒸気圧だけでは気液各相の2成分のモル分率が決まらない。理想混合溶液からのズレは、活量係数により補正することで非理想混合溶液の気液平衡が記述される。参考文献(5)には、実測値から活量係数を推算する半理論式が示されている。

本報では、気液平衡に基づく凝縮モデルを提案し、それに必要となる1気圧未満の任意の圧力における硝酸水溶液の気液平衡に係る推算式を提案する。具体的には第3章で、参考文献(5)を参考に活量係数の推算式を概説する。第4章では温度依存の硝酸及び水の飽和蒸気圧の相関式を求める。第5章では、異なる3つの圧力での硝酸水溶液の気液平衡データの実測値を整理する。第6章では、第5章で整理した気液平衡データを用いて活量係数の代表的な推算式である Wilson 式の Wilson 定数の温度依存性を分析し同定数の温度依存の式を導出する。これにより建屋内での各区画の熱流動条件に応じた気液平衡関係を推算可能とする。

2. 気液平衡を考慮した凝縮モデル

2.1 モデル化に際しての仮定

ある空間での蒸気の凝縮を考える。空間の上流及び下流への液相の移動はないと仮定すると、空間での物質収支は、流入する蒸気の硝酸及び水成分及び空間内のそれぞれの存在量の和から流出する蒸気の硝酸、水成分を差し引いた値が増大すれば、平衡を維持するために蒸気は液相へ移動し、減少すれば液相から気相への移動が起こる。この平衡関係を定式化するに際して、再処理施設の構造的な特徴及び、蒸発乾固事故は緩やかに推移する（高レベル廃液の崩壊熱に依存するが典型的なケースで沸騰から乾固までに約6日を要する⁽²⁾）ことから以下を仮定する。

- ・ 全ての空間の圧力は1気圧とする。
- ・ 液相での流体の空間間での移動はない。
- ・ 気液各相は常に平衡状態にある。
- ・ 気液各相の温度は等しい。
- ・ 微小時間幅での空間の温度変化による壁への除熱量及び流出気体のエネルギー変化は無視する。
- ・ 硝酸及び水の1mol当たりの蒸発潜熱は、ほぼ等しい（7.1節参照）ので、空間内での蒸発及び凝縮でのエネルギーバランスは水で代表できる。

2.2 質量及び圧力バランスの式

水及び硝酸の質量は、気液平衡を仮定することで気液各相の硝酸モル分率との関係から決まる。空間内の蒸気量を M_v 、流入及び流出する蒸気流量（非凝縮気体を含まない）をそれぞれ W_{up} [kg] 及び W_{down} [kg]、流入蒸気及び空間内の硝酸質量分率をそれぞれ β_{1up} 、 β_1 、気液平衡を維持するために dt [sec]間に気相から液相に移動する硝酸及び水の質量を dm_{HNO_3} [kg]及び dm_{H_2O} [kg]とすると、空間内の気相部での硝酸の質量バランスは(2.1)式で表される。(2.2)式は、気相部の気液平衡到達後の硝酸質量分率： β_{1new} を表す。(2.3)式は、凝縮水の質量： M_{liq} [kg]、液相の硝酸質量分率： α_{1new} として液相の硝酸モル分率： x_1' を表す。水についても、 $\beta_2 = 1 - \beta_1$ 、 $\beta_{2up} = 1 - \beta_{1up}$ 、 $\beta_{2new} = 1 - \beta_{1new}$ 及び $\alpha_{2new} = 1 - \alpha_{1new}$ として同様の式が成り立つ。

$$dt W_{up} \beta_{1up} + M_v \beta_1 = dt W_{down} \beta_{1new} + (M_v - dm_{HNO_3} - dm_{H_2O}) \beta_{1new} + dm_{HNO_3} \quad (2.1)$$

$$\sum dt W_{up} \beta_{1up} - \sum dt W_{down} \beta_{1new} = M_v \beta_{1new} + M_{liq} \alpha_{1new} \quad (2.2)$$

$$x_1' = \left(\frac{M_{liq} \alpha_{1new} + dm_{HNO_3}}{63.0} \right) / \left(\frac{M_{liq} \alpha_{1new} + dm_{HNO_3}}{63.0} + \frac{M_{liq} (1 - \alpha_{1new}) + dm_{H_2O}}{18.0} \right) \quad (2.3)$$

また、気液間での dm_{HNO_3} 及び dm_{H_2O} の質量の移動後も各相の硝酸モル分率は、平衡関係が維持される。すなわち、気液各相の硝酸モル分率の相関を F で表すと dt 前での液相の硝酸モル分率： x_1 、気相の硝酸モル分率 y_1 及び dt 後の x_1' 、 y_1' は、(2.4)式の関係を満たす必要がある。また、

各成分の蒸気分圧の和が一定となる。これらは解析的に解を求めることはできないので、逐次近似的に dm_{HNO_3} 及び $dm_{\text{H}_2\text{O}}$ の数値解を求めることになる。(2.4)式で表す気液各相の硝酸モル分率の相関の定式化については、3章で概説する。

$$y_1 = F(x_1), \quad y_1' = F(x_1') \quad (2.4)$$

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{air}} + P_{\text{HNO}_3} + P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.5)$$

$$P_{\text{HNO}_3} = P_{\text{tot}} \left(\frac{M_v \alpha_1 - dm_{\text{HNO}_3}}{63.0} \right) \bigg/ \left(\frac{m_{\text{air}}}{28.8} + \frac{M_v \alpha_1 - dm_{\text{HNO}_3}}{63.0} + \frac{M_v \alpha_2 - dm_{\text{H}_2\text{O}}}{18.0} \right) \quad (2.6)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{tot}} \left(\frac{M_v \alpha_2 - dm_{\text{H}_2\text{O}}}{18.0} \right) \bigg/ \left(\frac{m_{\text{air}}}{28.8} + \frac{M_v \alpha_1 - dm_{\text{HNO}_3}}{63.0} + \frac{M_v \alpha_2 - dm_{\text{H}_2\text{O}}}{18.0} \right) \quad (2.7)$$

5つの式を満たす硝酸及び水の蒸気の移動量を求め、これを用いて気液各相のモル分率のデータを更新する。これを繰り返し継続することにより、蒸気の凝縮に伴う気液各相のモル分率の変化を計算する。

非凝縮気体（空気）の質量： m_{air} [kg]、廃液の温度低下： ΔT [K]、凝縮している硝酸水溶液の定圧比熱： C_{pliq} [kJ/kg/K]とすると、気液間の物質の移動に伴う除熱量： Q_{net} [J/s]は、(2.8)式で表される。事象の進展が緩慢であるため空間全体での内部エネルギーの変化に対して Q_{net} は十分に小さいのでここでは無視する。

$$Q_{\text{net}} dt = L_{\text{H}_2\text{O}} dm_{\text{H}_2\text{O}} + L_{\text{HNO}_3} dm_{\text{HNO}_3} + C_{\text{pliq}} \Delta T (M_{\text{liq}} + dm_{\text{H}_2\text{O}} + dm_{\text{HNO}_3}) + \Delta T [C_{\text{HNO}_3}^g (M_v \alpha_1 - dm_{\text{HNO}_3}) + C_{\text{H}_2\text{O}}^g (M_v \alpha_2 - dm_{\text{H}_2\text{O}})] \quad (2.8)$$

- dm_x : 水及び硝酸の間の蒸発量 [kg]
- L_x : 水及び硝酸の蒸発潜熱 [kJ/kg]
- C_x^g : 水及び硝酸蒸気の定圧比熱 [kJ/kg/K]
- M_v : 水及び硝酸蒸気の質量 [kg]

蒸気の定圧比熱は、モル分率で重み付けした合成値に等しいが、混合溶液については加法性が成立しないのでモル分率をパラメータとした温度依存の実測値を用いる。

3. 二成分非理想混合溶液の気液平衡

3.1 二成分理想混合溶液の気液平衡

非理想混合溶液の気液平衡は、理想溶液の気液平衡に係るラウールの法則 (Raoult's Law) を活量係数により補正することで記述される。ラウールの法則とは、“混合溶液の各成分の蒸気圧はそれぞれの純液体の蒸気圧と混合溶液中のモル分率の積で表される” という法則である。任意のモル分率においてラウールの法則が成立する溶液を理想溶液という⁽⁵⁾。2成分の理想溶液の場合、気相部の全圧を P_{tot} 、各成分の気相部分圧を p_1 、 p_2 、液相のモル分率を x_1 、 x_2 、気相部のモル分率を y_1 、 y_2 、純液体の蒸気圧を P_1 、 P_2 (蒸気圧の推算式は4章で示す) とすると、(3.1)式が成り立つ。

$$P_{tot} = p_1 + p_2 = y_1 P_{tot} + y_2 P_{tot} = P_1 x_1 + P_2 x_2 \quad (3.1)$$

3.2 活量係数の半理論式

非理想溶液では(3.1)が成立しない。そこで、(3.2)に示すように活量係数: γ_i を用いて気液各成分の関係を補正する。

$$y_i P_{tot} = P_i \gamma_i x_i \quad (3.2)$$

参考文献(5)によれば、活量係数と液組成との関係を示す半理論式が提案されている。半理論式のうち、精度が高いことからよく使われる2成分系での Wilson 式として(3.3)及び(3.4)が示されている。ここで A_{12} 及び A_{21} を Wilson 定数という。

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} \right] \quad (3.3)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) - x_1 \left[\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} \right] \quad (3.4)$$

非理想溶液の気液平衡を計算するには、まず、実測値をもとに(3.1)及び(3.2)を用いて活量係数を求める。次に、Wilson 定数を適当に決めて (3.3)及び(3.4)を用いて活量係数を計算し、実測値から求めた活量係数に等しくなるような Wilson 定数を試行錯誤で求める。Wilson 定数が決まれば(3.3)及び(3.4)式により任意の液相成分に対応する活量係数が決まり、(3.2)式から気相成分のモル分率を求めることができる。

3.3 Wilson 定数の温度依存性

参考文献(5)によれば、Wilson 定数には温度依存性があるとし、成分 i 及び j の 2 分子間の相互作用エネルギーに比例する値を λ_{ij} として、 A_{12} 及び A_{21} は次式で表されるとしている。

$$A_{12} = \frac{v_{2L}}{v_{1L}} \exp\left\{-\left[\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right]\right\} \quad (3.5)$$

$$A_{21} = \frac{v_{1L}}{v_{2L}} \exp\{-[(\lambda_{21} - \lambda_{22})/RT]\} \quad (3.6)$$

ここで、 v_{1L} 、 v_{2L} はそれぞれの成分の液相の分子容 [L/mol]、 R : ガス定数 [J/mol/K]、 T : 絶対温度 [K]である。 $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ 及び $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ は温度に対して線型であるとしている。これより、異なる温度の2組以上の Wilson 定数が求めれば、任意の温度の定数を決定できる。

4. 硝酸及び水の蒸気圧

4.1 Antoine の推算式

参考文献(5)によれば、横軸に絶対温度の逆数 $1/T$ をとり、縦軸に蒸気圧の常用対数 $\log P$ をプロットすると、低い温度で、蒸気圧が大気圧程度までであればほとんど直線になるとしている。蒸気圧の推算式として(4.1)に示す Antoine 式が多用され、広い温度範囲には適用できないが、通常は、蒸気圧が 266.6 kPa (2000 mmHg) 以下に対して適用されるとしている。(4.1)式において P : 蒸気圧 [mmHg]、 t : 溶液温度[°C]である。また、定数 C については標準沸点 (大気圧での沸点) が 150°C未満であれば、 $C = 230$ として良いとしている。また参考文献(5)には、臨界点も含め直線性を示す物質の例も示されている。

$$\log P = A - \frac{B}{t + C} \quad (4.1)$$

4.2 硝酸の蒸気圧の推算式

硝酸の蒸気圧のデータとしては、例えば表 4.1 の値がある。Taylor は、過去の実測値をもとに純粋硝酸を含め硝酸水溶液の蒸気圧を推算している⁽⁶⁾。参考文献(7)には Holec の実測値が示されている。また図 4.1 にこれらの温度と蒸気圧との関係を示す。硝酸の標準沸点が 83°C であり、そのときの蒸気圧は 101.3 kPa (760 mmHg) であることから、Taylor の値は 80~90°C の値が過小である。また、Holec の値は 15~35°C のデータを除くと直線性が良く、標準沸点とも整合している。そこで(4.2)式で示す Holec が提唱する Antoine 式により推算値を求め、併せて文献値との誤差を表 4.1 に示す。誤差は、文献値に対する文献値と推算値との差の絶対値の比として求めた。図 4.1 中に実線で推算値を示す。

$$\log P = 7.6163 - \frac{1486.2}{t + 230} \quad (4.2)$$

標準沸点である 83°C での推算値は、103.3 kPa (774.58 mmHg) であり、誤差は、3%と一致は良い。また、参考文献(5)によれば、硝酸の臨界温度及び臨界圧は、それぞれ 246.85°C、68 atm (6890 kPa) である。これに対して推算値は 4211 kPa (31586 mmHg) となり、高温域には適用できない。

4.3 水の蒸気圧の推算式

水の蒸気圧は、表 4.2 の文献値の欄に示す値を蒸気表⁽⁸⁾から求めた。表 4.2 の右下に臨界温度及び臨界圧も併せて示す。また図 4.2 に温度と蒸気圧との関係を示す。水の場合、臨界点も含めて直線性は良好である。図中の近似式より、水の Antoine 式を(4.3)に示す。

$$\log P = 8.0128 - \frac{1692.7}{t + 230} \quad (4.3)$$

表 4.1 硝酸の蒸気圧の文献値と推算値

温度℃	Taylor [kPa]			Holeci [kPa]		
	文献値	推算値	誤差	文献値	推算値	誤差
0	1.467	1.902	0.2971	1.903	1.902	1.11E-4
5	2.000	2.611	0.3055	2.610	2.611	1.16E-4
10	2.933	3.536	0.2056	3.537	3.536	2.66E-4
15	4.000	4.730	0.1827	4.096	4.730	1.55E-1
20	5.600	6.255	0.1171	4.730	6.255	3.22E-1
25	7.599	8.181	0.0765	6.255	8.181	3.08E-1
30	10.266	10.590	0.0315	8.181	10.590	2.94E-1
35	13.599	13.575	0.0018	10.590	13.575	2.82E-1
40	17.732	17.242	0.0276	17.239	17.242	2.22E-4
45	22.665	21.711	0.0421			
50	28.664	27.114	0.0541	27.118	27.114	1.47E-4
55	34.930	33.598	0.0381			
60	42.663	41.326	0.0313	41.330	41.326	9.28E-5
65	51.329	50.476	0.0166			
70	61.328	61.243	0.0014	61.248	61.243	8.67E-5
75	71.994	73.837	0.0256			
80	83.326	88.484	0.0619	88.486	88.484	1.83E-5
85	95.992	105.431	0.0983			
90	109.324	124.936	0.1428	124.936	124.936	7.19E-7
100				172.759	172.755	2.19E-5

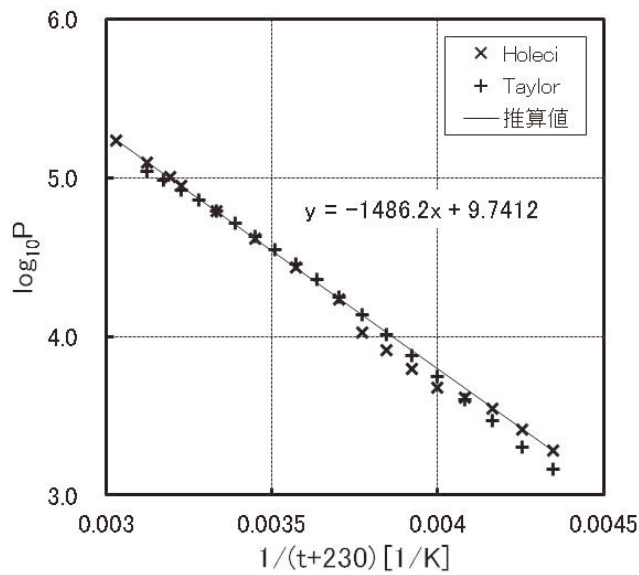


図 4.1 硝酸の蒸気圧の文献値と推算値との比較

表 4.2 水の文献値と推算値 [kPa]

温度℃	文献値	推算値	誤差	温度℃	文献値	推算値	誤差
5	0.87	0.86	0.01235	60	19.92	20.00	0.00419
10	1.23	1.22	0.00862	65	25.01	25.12	0.00447
15	1.70	1.69	0.00557	70	31.16	31.31	0.00471
20	2.34	2.33	0.00318	75	38.55	38.74	0.00496
25	3.17	3.16	0.00127	80	47.36	47.61	0.00523
30	4.24	4.24	0.00022	85	57.80	58.12	0.00554
35	5.62	5.63	0.00137	90	70.11	70.52	0.00586
40	7.38	7.39	0.00226	95	84.53	85.05	0.00624
45	9.58	9.61	0.00293	100	101.33	102.00	0.00668
50	12.34	12.38	0.00347	110	143.27	144.37	0.00766
55	15.74	15.80	0.00385	374.15	22121	21688	0.01960

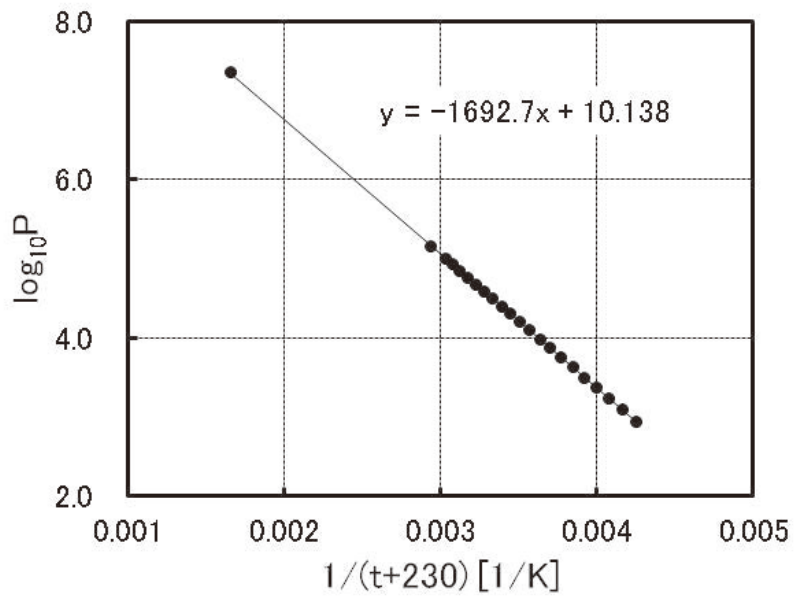


図 4.2 水の文献値と推算値の比較

5. 硝酸水溶液の気液平衡データ

5.1 大気圧での気液平衡データ

表 5.1 及び図 5.1 に大気圧での気液平衡データの実測値及びそれらの比較を示す。CEA 実験の値はグラフからの読取値である。いずれの実測値も相互の一致は良い。図中の実線は、Microsoft® Excel® の多項式による近似機能を用いて求めたそれらの平均的な値を表す。近似に際しては、共沸点を、120.5°C、気液各相のモル分率を 0.38 と仮定した。6 章で示す実測値等に基づく活量係数の推算には、表 5.2 に示す値を用いる。

表 5.1 大気圧での気液平衡データの実測値

佐古、他 ⁽⁹⁾			Ellis et al ⁽¹⁰⁾			CEA 実験 ⁽¹¹⁾		
温度	液相硝酸 モル分率	気相硝酸 モル分率	温度	液相硝酸 モル分率	気相硝酸 モル分率	温度	液相硝酸 モル分率	気相硝酸 モル分率
t	x1	y1	t	x1	y1	t	x1	y1
101.1	0.0208	0.0004	104.0	0.061	0.0036	101.6	0.0300	0.0016
103.2	0.0523	0.0022	106.4	0.096	0.0095	102.5	0.0469	0.0023
107.2	0.1070	0.0097	107.8	0.117	0.015	104.0	0.0680	0.0045
110.7	0.1564	0.0321	109.4	0.139	0.0211	105.4	0.0882	0.0073
114.1	0.2069	0.0698	111.8	0.175	0.0423	107.0	0.1091	0.0109
116.8	0.2615	0.1276	112.3	0.183	0.051	108.8	0.1329	0.0196
118.2	0.2911	0.1699	114.8	0.225	0.0895	110.8	0.1592	0.0332
119.1	0.3180	0.2173	116.85	0.268	0.136	112.7	0.1884	0.0523
119.9	0.3398	0.2978	117.5	0.277	0.1599	114.6	0.2208	0.0821
			119.4	0.341	0.259	116.5	0.2592	0.1307
			119.9	0.374	0.365	118.0	0.2982	0.1985
			120.05	0.3832	0.3745	119.4	0.3425	0.3048
						120.0	0.3720	0.3721

表 5.2 実測値から求めた平均的な気液平衡データ

温度	液相硝酸 モル分率	気相硝酸 モル分率	温度	液相硝酸 モル分率	気相硝酸 モル分率	温度	液相硝酸 モル分率	気相硝酸 モル分率
t	x1	y1	t	x1	y1	t	x1	y1
100.0	0.0000	0.0000	115.0	0.2291	0.0936	119.0	0.3230	0.2350
105.0	0.0803	0.0059	117.0	0.2700	0.1420	120.0	0.3576	0.3240
110.0	0.1497	0.0261	118.0	0.2943	0.1786	120.5	0.3795	0.3750

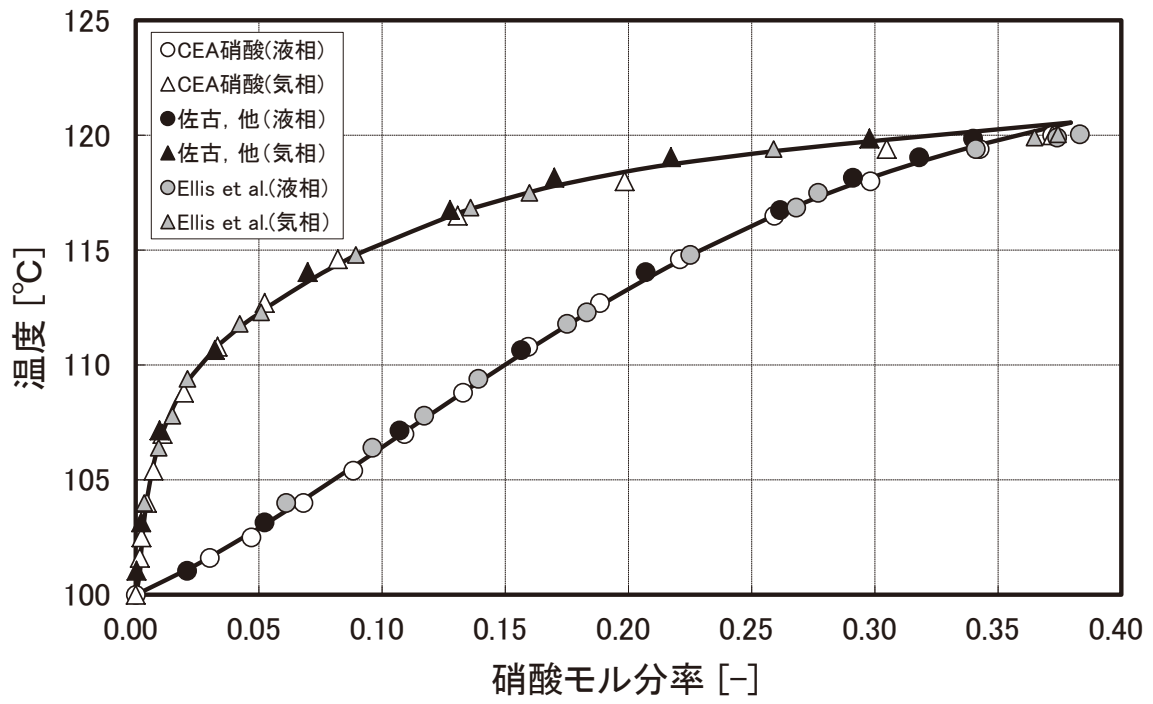


図 5.1 大気圧での気液平衡データの実測値の比較

5.2 気圧が 26.66 kPa での気液平衡データ

参考文献(12)には、表 5.3 に示すような圧力が 26.66 kPa (200mmHg) での気液平衡データの実測値が示されている。気液各相の硝酸モル分率と溶液温度との関係を図 5.2 に示す。図中には図 5.1 に示す平均値を水の沸点の差分 (100°C-66.46°C) だけ平行移動した曲線を比較のために示す。参考文献(13)によれば、硝酸水溶液中の硝酸濃度の増加に伴う沸点の上昇は、モル沸点上昇で模擬できることが示されている。液相硝酸モル分率の実測値と大気圧でのデータを平行移動した線分との一致が良好であることから、大気圧以下での沸騰でもモル沸点上昇で模擬できることを示している。

表 5.3 気圧 26.66 kPa での気液平衡データの実測値⁽¹²⁾

温度 °C	液相硝酸 モル分率	気相硝酸 モル分率	温度 °C	液相硝酸 モル分率	気相硝酸 モル分率	温度 °C	液相硝酸 モル分率	気相硝酸 モル分率
t	x1	y1	t	x1	y1	t	x1	y1
66.46	0.0	0.0	70.98	0.0820	2.180E-3	80.88	0.2212	0.0644
67.13	0.0166	9.5E-5	72.69	0.1075	5.40E-3	82.95	0.2554	0.1082
67.96	0.0315	2.28E-4	74.91	0.1374	1.167E-2	84.73	0.2979	0.1831
68.76	0.0466	6.99E-4	76.62	0.1606	0.0201	86.18	0.3440	0.2928
68.84	0.0488	9.40E-4	77.88	0.1830	0.0335	86.38	0.3850	0.4122
69.77	0.0631	1.061E-3	70.98	0.0820	0.0022			

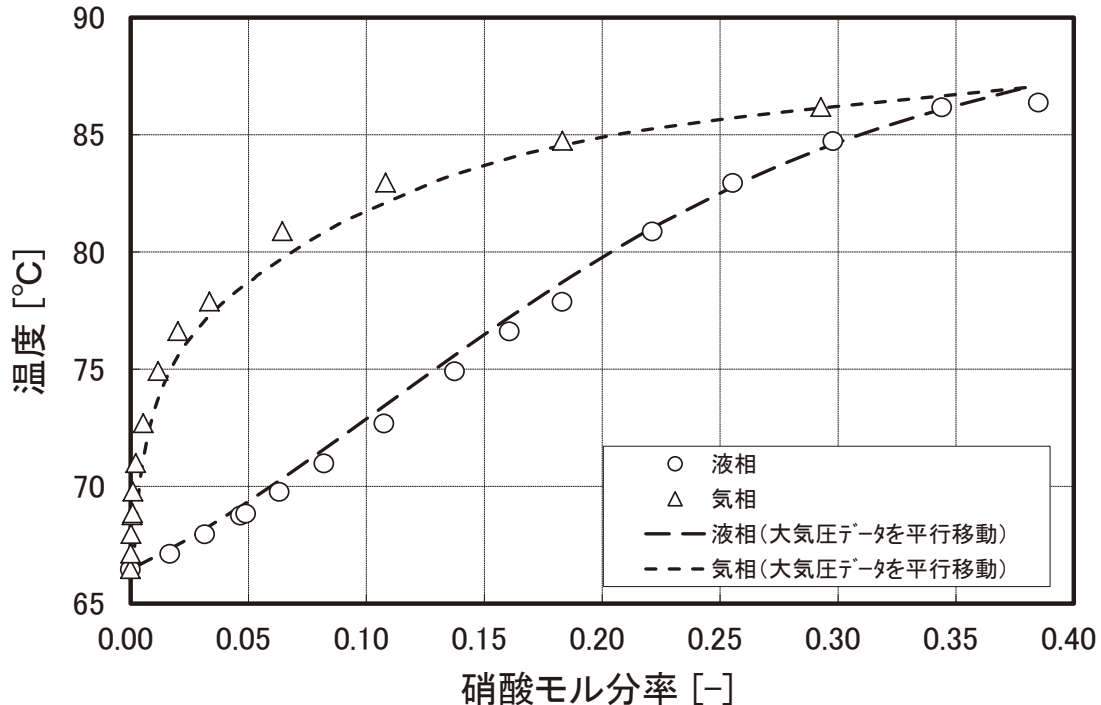


図 5.2 気圧 26.66 kPa での気液平衡データ

5.3 気圧が 4.0 kPa での気液平衡データ

参考文献(6)には、既存の実測値を取りまとめて推定した硝酸水溶液の気相部の硝酸及び水の蒸気圧の推定値が示されている。推定値は硝酸質量分率及び溶液温度をパラメータにして整理されている。ここでは、個々の硝酸質量分率のデータセットをもとに全圧が 4.0 kPa (30mmHg) であるような溶液温度及び各成分の蒸気圧を近接のデータの内挿で求めた。その結果を表 5.4 及び図 5.3 に示す。図 5.3 に示すように文献値の液相硝酸モル分率と温度との関係は大気圧でのデータを平行移動した線分との一致が悪い。液相硝酸モル分率は既定値である。廃液温度は、圧力が 26.66 kPa での気液平衡データと同様に大気圧での値に一致すると考えられるので、文献値の点が、線分上に位置するように溶液温度を補正 (表 5.4 中の補正值) し、6 章での Wilson 定数の推算に用いる。

表 5.4 気圧 4.0 kPa での気液平衡データの実測値⁽⁶⁾

温度 : t		液相硝酸モル分率	気相硝酸モル分率	温度 : t		液相硝酸モル分率	気相硝酸モル分率
文献値	補正值	x1	y1	文献値	補正值	x1	y1
29.00	29.0	0.0	0.0	40.00	41.6	0.1895	0.0227
31.34	33.0	0.0667	3.414E-4	42.44	43.5	0.2222	0.0446
32.64	34.5	0.0870	9.131E-4	44.66	45.5	0.2588	0.0817
34.20	36.0	0.1091	2.155E-3	46.20	47.2	0.3000	0.1516
35.83	37.8	0.1333	4.689E-3	46.45	48.6	0.3467	0.2751
37.62	39.7	0.1600	0.0102	45.80	49.5	0.3778	0.3702

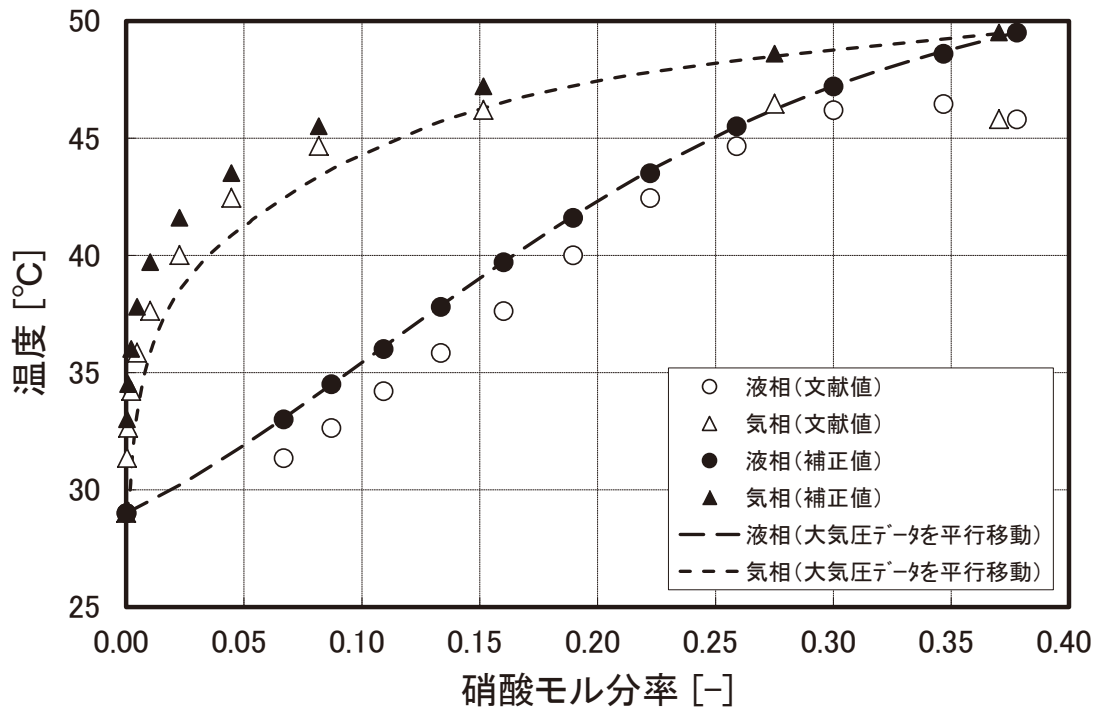


図 5.3 気圧 4.0 kPa での気液平衡データの文献値と補正值

6. Wilson 定数の温度依存式

6.1 気液平衡データからの活量係数の算出

ここでは、次の手順で 5 章において整理した異なる気圧での気液平衡データをもとに活量係数を算出する。

- 1) (4.2)及び(4.3)式を用いて、それぞれ、硝酸及び水の個々の溶液温度での飽和蒸気圧： P_i を計算する。
- 2) 各相の硝酸及び水のモル分率の和が 1.0 であることから各相の水のモル分率を求め、各成分の蒸気分圧を計算する。
- 3) 1)で求めた飽和蒸気圧、及び 2)で求めた蒸気分圧を用いて(3.2)式により、各成分の活量係数を計算する。

表 6.1 に気圧が異なる 3 つ気液平衡での活量係数の計算値を示す。硝酸モル分率がゼロのときの硝酸の活量係数は不定である。

表 6.1 気液平衡データから求めた活量係数

101.3 kPa			26.66 kPa			4.0 kPa		
液相硝酸 モル分率	硝酸 活量係数	水 活量係数	液相硝酸 モル分率	硝酸 活量係数	水 活量係数	液相硝酸 モル分率	硝酸 活量係数	水 活量係数
x_1	γ_1	γ_2	x_1	γ_1	γ_2	x_1	γ_1	γ_2
0.0	—	1.0	0.0	—	1.0	0.0	—	1.0
0.0803	0.0366	0.9011	0.0166	0.0028	0.9826	0.0667	0.0017	0.8518
0.1497	0.0754	0.8047	0.0315	0.0034	0.9618	0.0870	0.0032	0.8001
0.2291	0.1527	0.6996	0.0466	0.0068	0.9430	0.1091	0.0055	0.7536
0.2700	0.1856	0.6552	0.0488	0.0088	0.9416	0.1333	0.0091	0.7003
0.2943	0.2082	0.6283	0.0631	0.0074	0.9180	0.1600	0.0150	0.6485
0.3230	0.2426	0.5907	0.0820	0.0112	0.8882	0.1895	0.0258	0.5998
0.3576	0.2938	0.5328	0.1075	0.0198	0.8464	0.2222	0.0396	0.5530
0.3795	0.3160	0.5020	0.1374	0.0308	0.7923	0.2588	0.0569	0.5030
			0.1606	0.0426	0.7517	0.3000	0.0843	0.4512
			0.1830	0.0595	0.7232	0.3467	0.1245	0.3848
			0.2212	0.0850	0.6499	0.3778	0.1478	0.3356
			0.2554	0.1150	0.5964			
			0.2979	0.1569	0.5400			
			0.3440	0.2067	0.4727			
			0.3850	0.2582	0.4158			

6.2 Wilson 定数の推算

(3.3)及び(3.4)式を用いて Wilson 定数： A_{12} 及び A_{21} を適当に決めて活量係数を計算し、実測値から求めた活量係数に等しくなるような Wilson 定数を試行錯誤で求める。この際、(6.1)に示す目的関数： F が最小になるように Wilson 定数を求めた。結果を表 6.2、6.3 及び 6.4 に示す。硝酸モル分率がゼロのときの硝酸の活量係数は不定のため、目的関数の計算では実測値は計算値に

等しいと仮定した。図 6.1 に 硝酸及び水の活量係数の実験値と計算値の比較を示す。実験値と計算値の一致は良好である。

$$F = \sum_{i=1}^n \left[\left(1 - \frac{\gamma_{1cal}}{\gamma_{1exp}} \right)^2 + \left(1 - \frac{\gamma_{2cal}}{\gamma_{2exp}} \right)^2 \right] \quad (6.1)$$

表 6.2 101.3 kPa での Wilson 定数と活量係数の実測値と計算値の比較

液相硝酸 モル分率 x_1	硝酸 活量係数 γ_1	A_{12} : 3.0718	水 活量係数 γ_2	A_{21} : 4.3624	目的関数
	実測値	計算値	実測値	計算値	
0.0	—	0.0113	1.0	1.0000	0.00000
0.0803	0.0366	0.0386	0.9011	0.8930	0.00319
0.1497	0.0754	0.0791	0.8047	0.7978	0.00247
0.2291	0.1527	0.1434	0.6996	0.6892	0.00391
0.2700	0.1856	0.1831	0.6552	0.6344	0.00120
0.2943	0.2082	0.2085	0.6283	0.6023	0.00171
0.3230	0.2426	0.2401	0.5907	0.5650	0.00200
0.3576	0.2938	0.2802	0.5328	0.5209	0.00264
0.3795	0.3160	0.3067	0.5020	0.4935	0.00115
					$F = 0.01828$

表 6.3 26.66 kPa での Wilson 定数と活量係数の実測値と計算値の比較

液相硝酸 モル分率 x_1	硝酸 活量係数 γ_1	A_{12} : 4.2146	水 活量係数 γ_2	A_{21} : 6.1082	目的関数
	実測値	計算値	実測値	計算値	
0.0	—	0.0014	1.0	1.0000	0.0
0.0166	0.0028	0.0026	0.9826	0.9687	0.00646
0.0315	0.0034	0.0040	0.9618	0.9408	0.03228
0.0466	0.0068	0.0060	0.9430	0.9128	0.01670
0.0488	0.0088	0.0063	0.9416	0.9088	0.07884
0.0631	0.0074	0.0088	0.9180	0.8826	0.03830
0.0820	0.0112	0.0129	0.8882	0.8484	0.02796
0.1075	0.0198	0.0202	0.8464	0.8032	0.00319
0.1374	0.0308	0.0314	0.7923	0.7518	0.00306
0.1606	0.0426	0.0421	0.7517	0.7131	0.00278
0.1830	0.0595	0.0540	0.7232	0.6767	0.01259
0.2212	0.0850	0.0781	0.6499	0.6171	0.00928
0.2554	0.1150	0.1032	0.5964	0.5663	0.01306
0.2979	0.1569	0.1391	0.5400	0.5064	0.01680
0.3440	0.2067	0.1830	0.4727	0.4454	0.01646
0.3850	0.2582	0.2262	0.4158	0.3945	0.01806
					$F = 0.29538$

表 6.4 4.0 kPa での Wilson 定数と活量係数の実測値と計算値の比較

液相硝酸 モル分率 x_1	硝酸 活量係数 γ_1	A_{12} : 6.8807	水 活量係数 γ_2	A_{21} : 9.0661	目的関数
	実測値	計算値	実測値	計算値	
0.0	—	4.564×10^{-5}	1.0	1.0000	0.0
0.0667	0.0017	0.0017	0.8518	0.8423	0.00646
0.0870	0.0032	0.0032	0.8001	0.7947	0.03228
0.1091	0.0055	0.0058	0.7536	0.7447	0.01670
0.1333	0.0091	0.0099	0.7003	0.6926	0.07884
0.1600	0.0150	0.0160	0.6485	0.6388	0.03830
0.1895	0.0258	0.0249	0.5998	0.5834	0.02796
0.2222	0.0396	0.0375	0.5530	0.5267	0.00319
0.2588	0.0569	0.0548	0.5030	0.4688	0.00306
0.3000	0.0843	0.0783	0.4512	0.4098	0.00278
0.3467	0.1245	0.1098	0.3848	0.3498	0.01259
0.3778	0.1478	0.1335	0.3356	0.3134	0.00928
					$F = 0.07977$

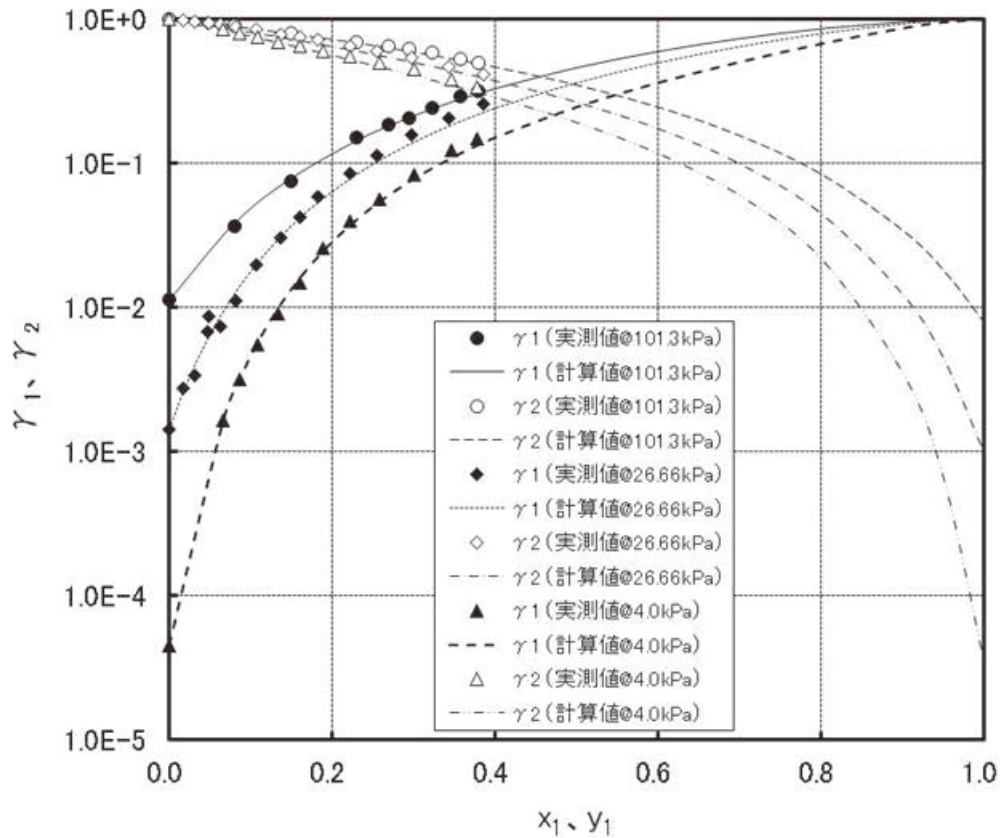


図 6.1 硝酸及び水の活量係数の実験値と計算値の比較

6.3 Wilson 定数の温度依存性の定量化

3.3 節で記したように参考文献(5)によれば、Wilson 定数には温度依存性があるとし、成分 i 及び j の 2 分子間の相互作用エネルギーに比例する値を λ_{ij} として、 A_{12} 及び A_{21} は(3.5)及び(3.6)式で表されるとしている。式中の $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ 及び $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ は温度に対して線型であるとしている。

(1) v_{2L}/v_{1L} の温度依存性

(3.5)及び(3.6)式中の v_{1L} 及び v_{2L} は、それぞれ、硝酸及び水の液相の分子容 [L/mol] である。硝酸の密度を参考文献(14)のデータ値を内挿で求め、分子容に換算した。100°C以上はデータが無いので直線外挿した。水の比容積は参考文献(8)より求め、分子容に換算した。表 6.5 にそれらの値を示す。 T : 絶対温度 [K] に対して、図 6.2 に示す近似式より (6.2) 式を得た。

$$\frac{v_{1L}}{v_{2L}} = 0.0018 T + 1.669 \tag{6.2}$$

表 6.5 硝酸及び水の液相分子容

温度 [°C]	比容積 [m³/kg]		分子容 [L/mol]		v_{1L}/v_{2L}
	硝酸	水	硝酸	水	
29	6.370E-4	1.004E-3	4.013E-2	1.807E-2	2.221
39	6.453E-4	1.007E-3	4.066E-2	1.813E-2	2.242
49	6.539E-4	1.012E-3	4.120E-2	1.821E-2	2.262
66	6.691E-4	1.020E-3	4.215E-2	1.837E-2	2.295
76	6.785E-4	1.027E-3	4.274E-2	1.848E-2	2.313
86	6.882E-4	1.033E-3	4.336E-2	1.860E-2	2.331
100	7.023E-4	1.044E-3	4.425E-2	1.879E-2	2.355
110	7.129E-4	1.052E-3	4.491E-2	1.893E-2	2.372
120	7.239E-4	1.061E-3	4.560E-2	1.909E-2	2.389

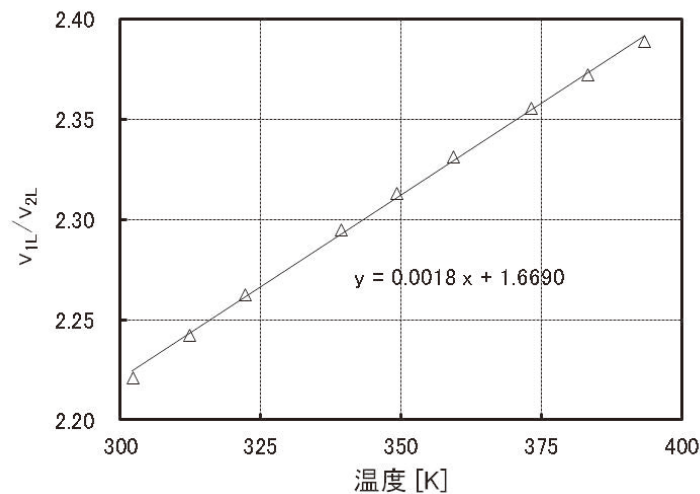


図 6.2 液相温度と v_{1L}/v_{2L} の関係

(2) $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ 及び $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ の温度依存性

(3.5) 及び (3.6) 式を用いて 6.2 節で求めた Wilson 定数: A_{12} 及び A_{21} をもとに $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ 及び $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ を算出した。結果を表 6.6 及び図 6.3 に示す。温度は 3 つの異なる圧力での沸騰時の温度域の中央値を用いて整理した。液相温度と $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ 及び $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ には直線性があることが確認できる。ガス定数 R は、 8.3145 J/mol/K とした。図中に示す近似式より次式を得た。

$$(\lambda_{12} - \lambda_{11}) = 10.989 T - 10488 \quad (6.3)$$

$$(\lambda_{21} - \lambda_{22}) = 23.709 T - 11059 \quad (6.4)$$

表 6.6 液相温度と $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ 及び $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ の関係

温度 [K]	A_{12}	A_{21}	v_{1L} / v_{2L}	$(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ [kJ/mol]	$(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ [kJ/mol]
312.15	6.8807	9.0661	2.242	-7101.2	-3626.2
349.15	4.2146	6.1082	2.313	-6610.7	-2818.8
383.15	3.0718	4.3624	2.372	-6327.0	-1940.8

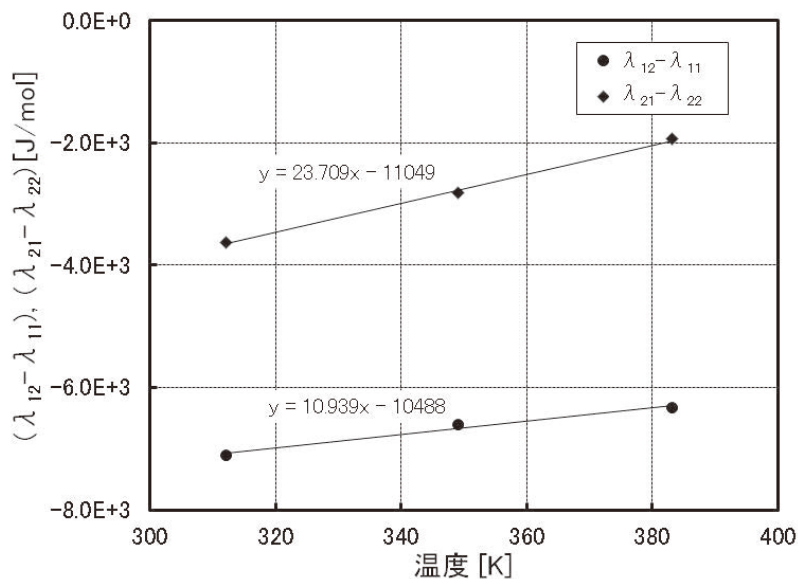


図 6.3 液相温度と $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ 及び $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ の関係

6.4 温度の関数の Wilson 定数

(3.5) 及び (3.6) 式に (6.2)、(6.3) 及び (6.4) を代入して (6.5) 及び (6.6) を得た。これにより任意の温度の Wilson 定数が算出でき、その値を (3.3) 及び (3.4) 式に代入すれば任意の硝酸モル分率の気液平衡が推算可能である。

$$A_{12} = 1 / (0.0018T + 1.699) \exp\left\{-\left[(10.939T - 10488) / RT\right]\right\} \quad (6.5)$$

$$A_{21} = (0.0018T + 1.699) \exp\left\{-\left[(23.709T - 11049) / RT\right]\right\} \quad (6.6)$$

7. 硝酸水溶液の熱物性

7.1 蒸発潜熱

硝酸の蒸発潜熱は、625.9 kJ/kg at 20 °C⁽¹⁴⁾を基準値として、硝酸の臨界温度：520 K⁽⁵⁾を基に Watson の関係式⁽¹⁵⁾を用いて温度 T [K] での硝酸の蒸発潜熱を(7.1)式で近似できる。同様に水の蒸発潜熱は、2256.9 kJ/kg at 100 °C⁽⁸⁾を基準値として水の臨界温度 647.3 K⁽⁸⁾から(7.2)式で表される。(7.2)式の精度は参考文献(8)の値との比較で確認した。それらを図 7.1 に示す。

$$L_{\text{HNO}_3} = 625.9 \times \left(\frac{1 - T/520}{1 - 293.15/520} \right)^{0.375} \quad (7.1)$$

$$L_{\text{H}_2\text{O}} = 2256.9 \times \left(\frac{1 - T/647.3}{1 - 373.15/647.3} \right)^{0.375} \quad (7.2)$$

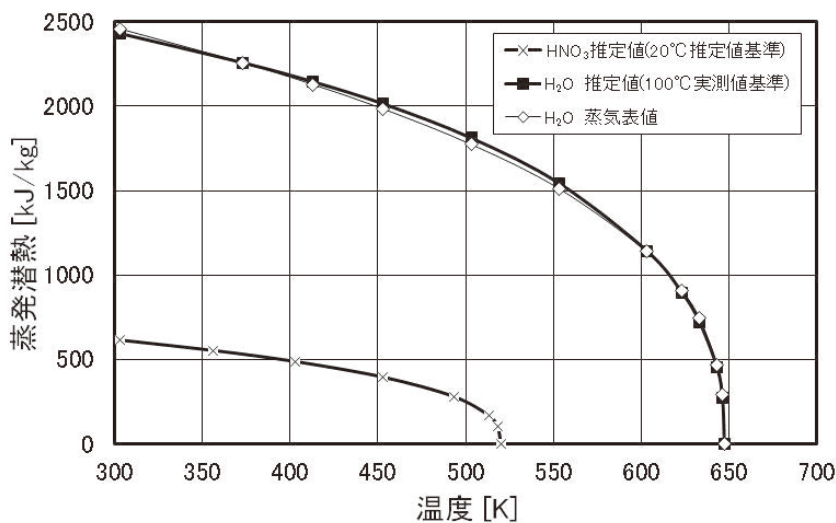


図 7.1 硝酸及び水の蒸発潜熱の推定値の比較

7.2 定圧比熱

1) 硝酸水溶液の定圧比熱

参考文献(16)には、それまでに報告されている実測値をもとに質量分率をパラメータに温度依存の硝酸水溶液の定圧比熱が整理されている。図 7.2 に参考文献(8)に記載の水の定圧比熱とともに示す。水 100%以外の硝酸水溶液の定圧比熱は、いずれの質量分率においても温度に対して線型である。任意の温度での質量分率の値は、質量分率をパラメータにした近似式を用いて内挿により求めることができる。

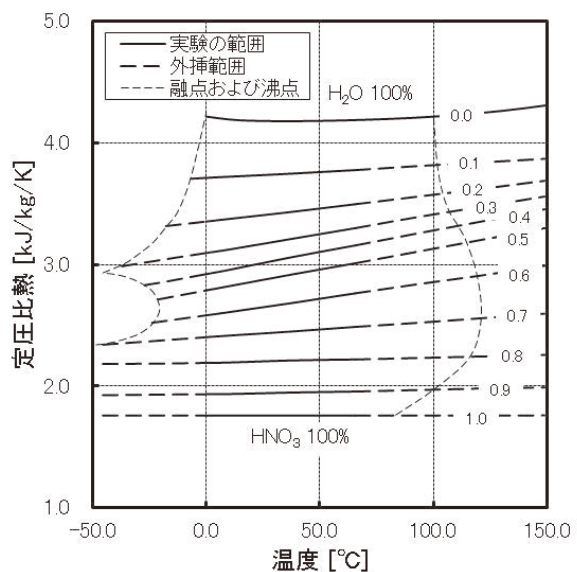


図 7.2 質量分率をパラメータにした硝酸水溶液の定圧比熱^{(8), (16)}

2) 水蒸気の定圧比熱

図 7.3 に水蒸気の定圧比熱⁽⁸⁾を示す。100 °C以上の温度では 1 気圧の定圧比熱を示す。100°C未満では 1 気圧の蒸気は存在しないので、その温度の飽和蒸気圧での定圧比熱を示す。また、米国の国立標準技術研究所のウェブサイト⁽¹⁷⁾には、定圧比熱 [J/mol/K] の近似式 (Shomate 式) がまとめられている。水蒸気については 500~1700 K の温度域に対して(7.3)式が示されている。ここで t は絶対温度の 1000 分の 1 である。適用範囲の下限域で蒸気表との差異が見られるが高温域では良く一致している。

$$C_{\text{H}_2\text{O}}^g = 30.092 + 6.832514t + 6.793435t^2 - 2.53448t^3 + 0.082139/t^2 \quad (7.3)$$

3) 硝酸蒸気の定圧比熱

硝酸蒸気については、298~1200 K の温度域に対して近似式は(7.4)式が示されている。図 7.4 にその値を示す。硝酸は 83°C未満では 1 気圧の蒸気は存在しないので飽和蒸気圧の定圧比熱を用いる必要があるが、援用できるデータがない。

$$C_{\text{HNO}_3}^g = 19.63229 + 153.9599t - 115.838t^2 - 32.87955t^3 - 0.24911/t^2 \quad (7.4)$$

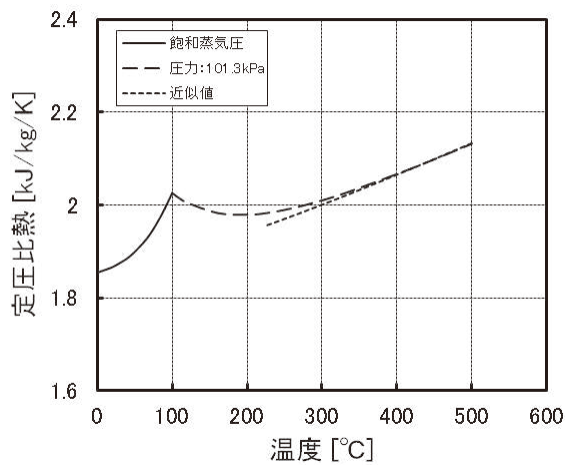


図 7.3 水蒸気の定圧比熱

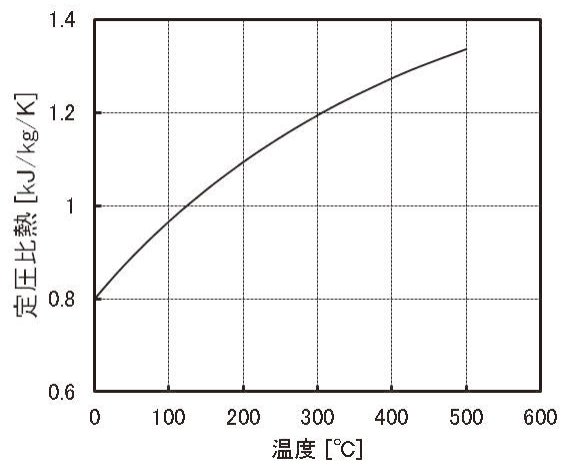


図 7.4 硝酸蒸気の定圧比熱

8. 試解析

8.1 解析の対象とする実験

参考文献(4)には、多成分の硝酸塩を含む硝酸水溶液の模擬廃液を円筒形の実験装置の底部で沸騰させ、円筒の外壁面を冷却して蒸気を凝縮して得られた水溶液の硝酸濃度等を測定した結果が示されている。円筒は、高さ 0.5 m、内径 0.2 m の管体を 4 段重ねにした部分と、蒸気を回収する漏斗状の蓋から成る。積み重ねた各管体パーツの間には凝縮液を回収するための円周に沿った「樋」状の容器が取り付けられている。窒素ガスを掃気ガスとして管体底部に注入している。参照する実験では、管体外面が 20 °C になるように水で冷却し、模擬廃液を室温より加熱し、温度が 120 °C に達した時点で注水して廃液を急冷して実験を終了している。

参考文献(4)には、MELCOR コード (18) を用いて管体内外面での熱流動を図 8.1 に示す解析体系で模擬し、管体内の気相部温度、各管体内面での凝縮水量の経時変化を模擬した結果が示されている。図 8.2 及び図 8.3 に、それぞれ、管体内気相部温度及び管体内凝縮水量を示す。

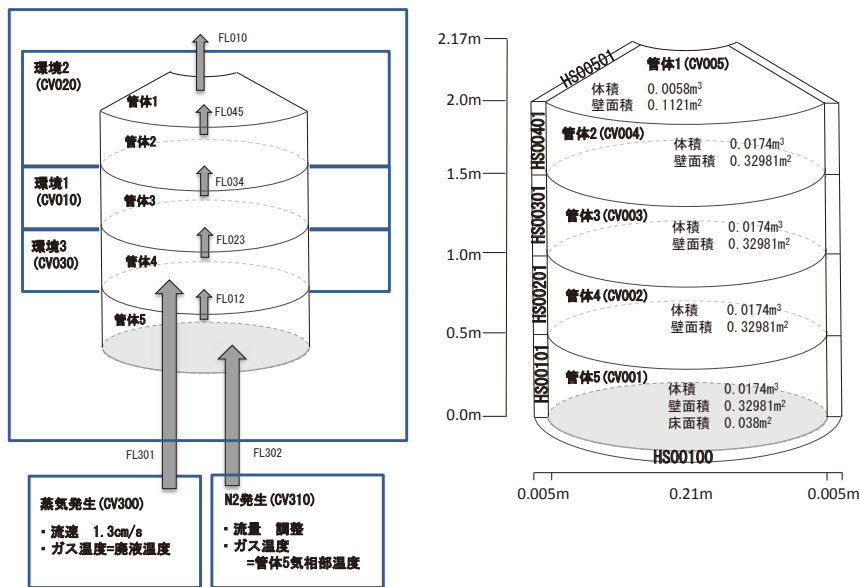


図 8.1 解析体系 (参考文献(4)より転載)

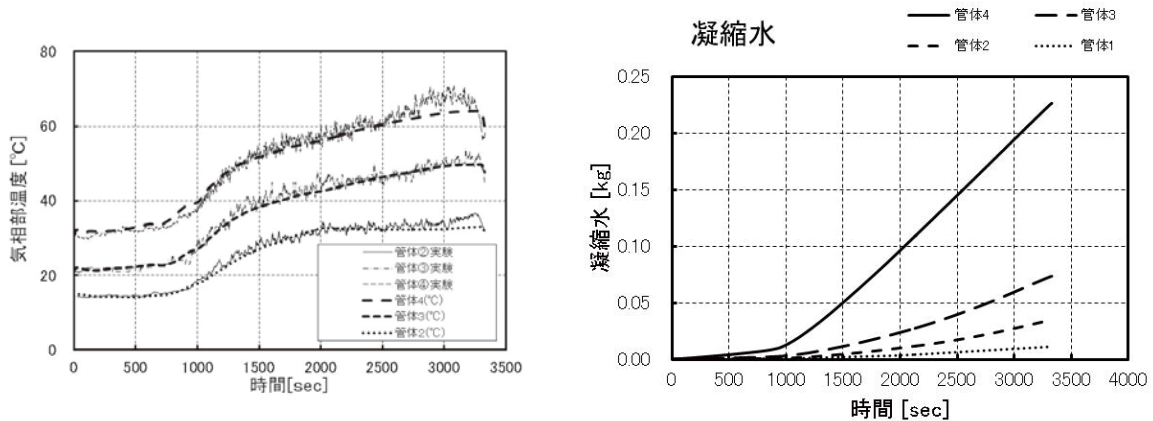


図 8.2 管体内基礎部温度 (参考文献(4)より転載) 図 8.3 管体内凝縮水量 (参考文献(4)より転載)

8.2 気液各相の硝酸モル分率の模擬

気液各相の硝酸モル分率の模擬では、MELCOR の解析結果より各管体の、流入蒸気流量、気相部の温度、気相部の蒸気量、および窒素ガス量を境界条件とした。液相水量は、液相中の硝酸量を左右するため、図 8.3 に示す凝縮液量の計算結果の最終値が実測値になるように補正して境界条件とした。また、模擬廃液の沸騰で発生する蒸気の硝酸モル分率は沸騰模擬ツールで模擬した経時変化⁽¹⁹⁾を参照し、実験終了時点での発生硝酸量が、実験での凝縮液中の硝酸の総和に等しくなるように調整した。模擬廃液の初期硝酸濃度は 2.0 mol/L (モル分率 : 0.036) である。廃液の初期温度を 28 °C と仮定すればそのときの気相硝酸モル分率は、 4.5×10^{-4} である。この値を計算開始時点の硝酸モル分率として沸騰開始までを直線内挿した。

実験では、管体 4、3 及び 2 で回収した凝縮水の実験終了後に測定した硝酸濃度は、それぞれ約 1.8、1.2 及び 0.9 mol/L (モル分率 : 3.2×10^{-2} 、 2.2×10^{-2} 及び 1.6×10^{-2}) である。

図 8.4 に示す管体 4 の液相硝酸モル分率は約 4.5×10^{-2} であり実測値より過大であり、図 8.5 及び図 8.6 に示す管体 3 及び管体 2 の硝酸モル分率では実験値を大きく下回る結果となった。これは、管体 4 で気相部の硝酸のほとんどが液相に移行し、下流に流出する硝酸がほとんど無くなったことが原因である。このことから、試解析の対象とした実験体系では、壁面での凝縮に寄与せずに硝酸蒸気が管体を通過することが示唆される。

感度解析として凝縮液中の硝酸モル分率の最終値が実測値に一致するように上流から流入する硝酸流の一部を下流にバイパスする通過率を設定した解析を実施した。図 8.7 に調整した各管体の液相硝酸モル分率を示す。このときの各管体での通過率は上流から順に、0.34、0.25 及び 0.0 である。図 8.8 には、壁面近傍での気相硝酸モル分率を示す。図 8.9 に示す平均的な気相硝酸モル分率は、液面近傍の硝酸モル分率及び上流から下流へと通過する硝酸流のモル分率の平均値である。Ru の液相への移行のメカニズムを分析するために必要な実験装置内の状態を表すパラメータの模擬としては妥当と考える。

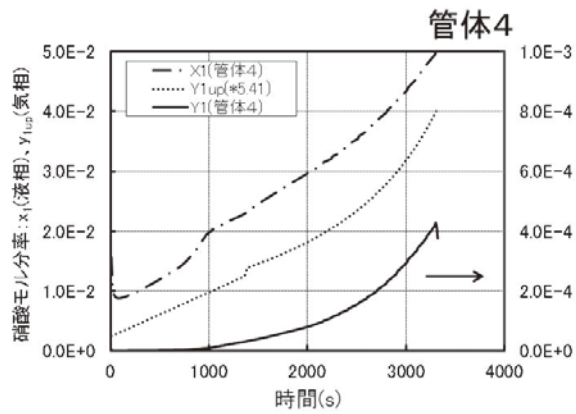


図 8.4 管体 4 の各硝酸モル分率

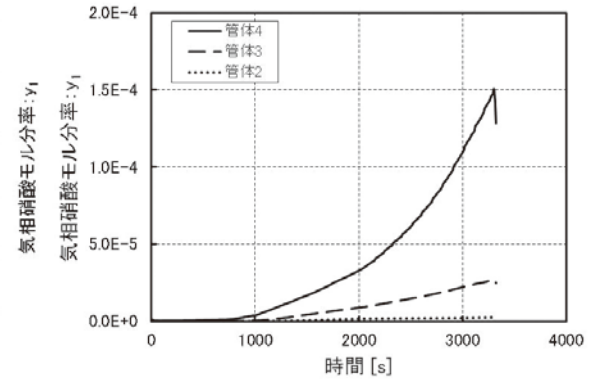


図 8.7 各管体の液相硝酸モル分率

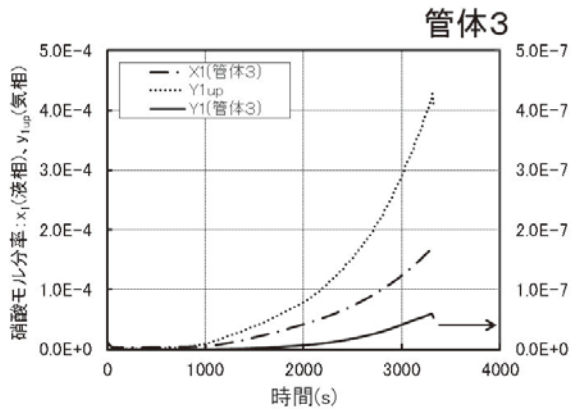


図 8.5 管体 3 の各硝酸モル分率

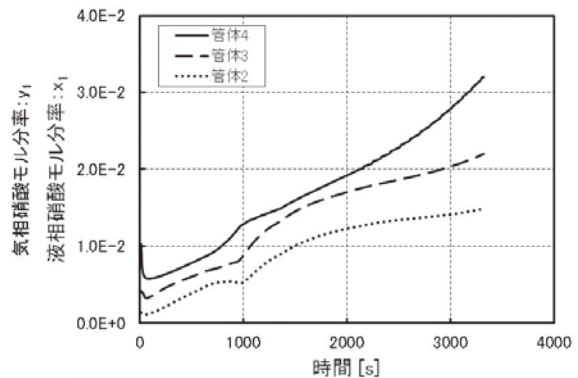


図 8.8 各管体の壁近傍気相硝酸モル分率

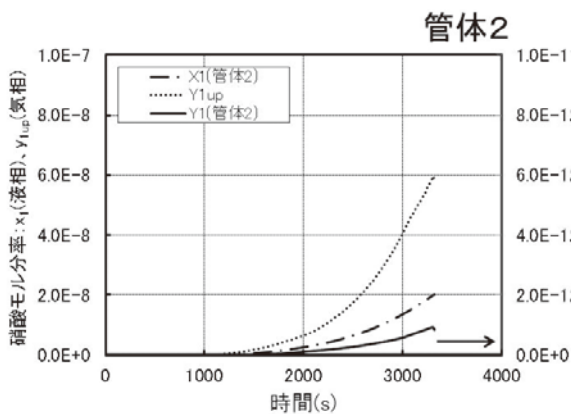


図 8.6 管体 2 の各硝酸モル分率

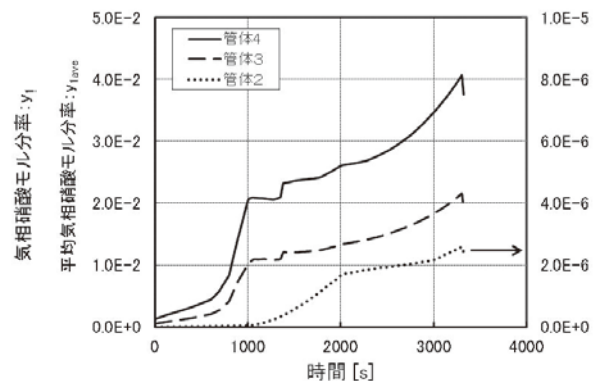


図 8.9 各管体の平均の硝酸モル分率

9. まとめ

再処理施設での高レベル廃液貯槽の蒸発乾固事故において、貯槽から流出した気体状 Ru の建屋内での移行挙動に影響する硝酸及び水の混合蒸気の凝縮過程を定量的に記述するための解析モデルを提案し、解析に必要な硝酸水溶液の気液平衡に係る物性値を整理した。さらに模擬廃液を用いた実験の模擬を通して提案した解析モデルの実用への見通しを得た。

参考文献

- (1) 関根 啓二 他、「再処理施設における放射性物質の移行挙動に関する研究 (2) 高レベル濃縮廃液の冷却システムと冷却機能喪失事象」日本原子力学会 2012 年秋の大会予稿集 E32 (2012).
- (2) 吉田 一雄、「重大事故対処策を考慮した再処理施設の蒸発乾固事故解析」, JAEA-Research 2016-004 (2016), 15p.
- (3) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ、「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書」(2014).
- (4) 日本原子力研究開発機構、「平成 27 年度原子力施設等防災対策等委託費 (再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等) 事業 事業報告書」平成 28 年 3 月 (2016).
- (5) 大江 修造、「物性推算法」、データブック出版社, (2002), 426p.
- (6) G.B. Taylor, “Vapor Pressure of Aqueous Solutions of Nitric Acid,” J. Industrial and Engineering Chemistry, Vol.17, No.6, pp.633-635 (1925).
- (7) J.A. Duisman, S.A. Stern, “Vapor Pressure and Boiling Point of Pure Nitric Acid,” J. of Chemical and Engineering Data, Vol.14, No.4, pp.457-459 (1969).
- (8) 日本機械学会、「蒸気表」(1980).
- (9) 佐古 猛 他、「硝酸-水系気液平衡関係に及ぼす塩効果について」、化学工学論文集、Vol.11、No.3、pp.267-271 (1985).
- (10) S.R.M. Ellis, et al, “Vapour-liquid equilibria of nitric acid-water-sulphuric acid mixtures”, J. Appl. Chem. Vol.7, No.4, pp.152-160 (1957).
- (11) M. Philippe et al., “Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Storage Tanks,” Proc. of “1th DOE/NRC Nucl. Air Cleaning Conf., San Diego, CA, Aug., 1990, NUREG/CP-0116, Vol 2, pp.831-843 (1990).
- (12) R.C. Crooks et al, “Composition of Vapors from Boiling Nitric Acid Solutions,” Battelle Memorial Institute, Report No. BMI-978.
- (13) 吉田 一雄、阿部 仁、「多成分硝酸塩水溶液の気液平衡状態の推定法の提案」、JAEA-Research 2014-001(2014), 22p.
- (14) R.H. Perry and C.H. Chilton (eds.), Chemical Engineer’s Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill book Co., New York, (1963).
- (15) B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O’ Connell, The Properties of Gases and Liquids, Fifth edition, McGraw-Hill, ISBN 0-07-011682-2 (2000).

- (16) R.B. Thomas and L.S. Wilmer, “Aqueous Solutions of Nitric Acid and of Sulfuric Acid,”
Industrial and Engineering Chemistry, Vol.47, No.8, pp.1665-1670 (1955).
- (17) 米国国立標準技術研究所ウェブサイト、<http://webbook.nist.gov/chemistry/> (2016).
- (18) 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).
- (19) 吉田 一雄 他、“再処理施設の蒸発乾固事故での放射性物質の移行挙動解析”、日本原子力学会和文論文誌、Vol.14, No.4, pp.213-226 (2015).

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량	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組立単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	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 ^(e)	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
光照射量	ルーメン	lm	cd sr ^(e)	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大きさは同一である。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
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² = s ⁻²
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
電表面積	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² 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	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射線強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ m ⁻² kg s ⁻³ = m ² kg s ⁻³
放射輝度	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
酵素活性濃度	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	名称	記号	乗数	名称	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=60 s
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/10 800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648 000) 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 l=1 dm ³ =10 ³ cm 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=0.1MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852m
バイン	b	1 b=100fm ² =(10 ¹² cm ²) 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	
デシベル	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
エルグ	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 =0.1Pa s
ストークス	St	1 St=1cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² =10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1cm 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=1Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(a)	Oe	1 Oe _e =(10 ³ /4π)A m ⁻¹

(a) 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=1cGy=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=0.2 g=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=4.1858J (「15°C」カロリ), 4.1868J (「IT」カロリ), 4.184J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1μm=10 ⁻⁶ m

