

再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での 廃液沸騰時の貯槽内化学挙動試解析

Trial Analysis of Chemical Behavior in High-level Radioactive Liquid Waste Tank
at Accident of Evaporation to Dryness by Boiling of Reprocessing Plant

吉田 一雄 桧山 美奈 玉置 等史

Kazuo YOSHIDA, Mina HIYAMA and Hitoshi TAMAKI

安全研究・防災支援部門

安全研究センター

原子炉安全研究ディビジョン

Reactor Safety Research Division

Nuclear Safety Research Center

Sector of Nuclear Safety Research and Emergency Preparedness

August 2024

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

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。
本レポートの転載等の著作権利用は許可が必要です。本レポートの入手並びに成果の利用(データを含む)
は、下記まで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ウェブサイト (<https://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 研究開発推進部 科学技術情報課
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
Reuse and reproduction of this report (including data) is required permission.
Availability and use of the results of this report, please contact
Library, Institutional Repository and INIS Section,
Research and Development Promotion Department,
Japan Atomic Energy Agency.
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での
廃液沸騰時の貯槽内化学挙動試解析

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
原子炉安全研究ディビジョン

吉田 一雄、桧山 美奈*、玉置 等史

(2024年5月22日受理)

再処理施設の過酷事故の一つである高レベル放射性廃液貯槽の冷却機能喪失による蒸発乾固事故では、沸騰により廃液貯槽から発生する硝酸-水混合蒸気とともにルテニウム (Ru) の揮発性の化学種 (RuO_4) が放出される。このためリスク評価の観点からは、Ru の定量的な放出量の評価が重要な課題である。 RuO_4 の発生現象には、廃液の溶媒である硝酸の放射線分解で発生する亜硝酸が沸騰段階での RuO_4 の発生を抑制することが実験的に示されている。この現象を解析的に取り扱うには、廃液の当該事故時の硝酸及び亜硝酸を含めた窒素化合物の化学変化の解析が必要となる。

廃液貯槽沸騰模擬コード：SHAWED では、硝酸-水-FP 硝酸塩系での気液平衡の仮定に基づき廃液の温度上昇、硝酸及び水の蒸発量、気泡破裂に伴う飛沫生成量を計算する。現状の解析では、廃液中の亜硝酸濃度等の変化を模擬できない。より現象に即した模擬を可能にするため当該事故時の施設内の化学的な挙動を解析する SCHERN を SHAWED と結合させ、放射線分解による亜硝酸の生成も考慮した廃液貯槽内の熱流動挙動解析及び化学挙動解析を同時に可能とするよう改良した。本報では、両計算コードを結合した計算の流れ、両者間でのデータの授受を概説し模擬結果の一例を示す。

Trial Analysis of Chemical Behavior in High-level Radioactive Liquid Waste Tank at
Accident of Evaporation to Dryness by Boiling of Reprocessing Plant

Kazuo YOSHIDA, Mina HIYAMA* and Hitoshi TAMAKI

Reactor Safety 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 May 22, 2024)

An accident of evaporation to dryness by boiling of high-level radioactive liquid waste (HLLW) is postulated as one of the severe accidents caused by the loss of cooling function at a fuel reprocessing plant. In this case, volatile radioactive materials, such as ruthenium (Ru) are released from the tanks with water and nitric-acid mixed vapor into the atmosphere. Accurate quantitative estimation of released Ru is one of the important issues for risk assessment of those facilities. It has been observed experimentally that volatility of RuO_4 is suppressed by HNO_2 generated by HNO_3 radiolysis. The analysis of chemical reactions of NO_x including HNO_3 and HNO_2 in the waste tank is essential to simulate of these phenomena. To resolve this issue, an analytical approach has been attempted to couple dynamically two computer codes SHAWED and SCHERN. The simulation of boiling behavior in the tank is conducted with SHAWED. SCHERN simulates chemical behaviors of HNO_3 , HNO_2 and NO_x in the tank. A programmatic coupling algorithm and a trial simulation of the accident are presented in this report.

Keywords: Reprocessing Plant, High-level Radioactive Liquid Waste, Accident of Evaporation to Dryness by Boiling, Ruthenium, Nitrogen Oxide, Chemical Reaction, Thermo-Hydraulic Behavior, SHAWED Code, SCHERN Code

* Frontier System Co., Ltd.

目次

1. はじめに	1
2. SHAWED 及び SCHERN コードの解析モデルの概要	4
2.1 SHAWED の解析モデル	4
2.2 SCHERN の解析モデル	5
3. 結合解析のアルゴリズム	7
3.1 初期状態設定	7
3.2 定常状態期間	8
3.3 温度上昇期間	9
3.4 廃液沸騰期間	10
3.5 各計算期間での硝酸及び水の質量バランス	11
4. 高レベル放射性廃液中での放射線分解のモデル化	12
4.1 硝酸の放射線分解での亜硝酸生成の G 値	12
4.2 放射線分解に係る反応式	12
4.3 放射線分解エネルギー	13
5. 試解析	14
5.1 初期条件	14
5.2 解析条件	14
5.3 試解析の解析結果	15
6. まとめ	23
参考文献	24

Contents

1. Introduction 1

2. Overview of analytical model in SHAWED and SCHERN code 4

 2.1 Analytical model of SHAWED 4

 2.2 Analytical model of SCHERN 5

3. Algorithm for coupling analysis 7

 3.1 Computing initial condition 7

 3.2 Normal stable condition period 8

 3.3 Temperature increasing period 9

 3.4 Liquid waste boiling period 10

 3.5 Mass balance of Nitric acid and water each period 11

4. Modeling of radiolysis in high level radioactive waste 12

 4.1 G value of nitrous acid generation from nitric acid radiolysis 12

 4.2 Chemical reaction related radiolysis 12

 4.3 Energy for radiolysis 13

5. Trial analysis 14

 5.1 Initial condition 14

 5.2 Analytical assumptions 14

 5.3 Result of analysis 15

6. Summary 23

References 24

1. はじめに

再処理施設で想定される重大事故の一つに高レベル廃液貯槽の蒸発乾固事故がある。高レベル廃液には、再処理で取り除かれた核分裂生成物の硝酸塩が含まれ、それらの崩壊熱による発熱のため常時冷却する必要がある。冷却機能が全喪失した状態が継続した場合、廃液が沸騰しいずれ乾固する。この過程において廃液中の放射性物質は、沸騰で発生する飛沫の形態、あるいは廃液の温度上昇に伴い発生する揮発性化学種として貯槽外に流出する¹⁾。乾固時には、含有硝酸塩の脱硝反応が進行しNO_xガスが発生し始める。溶液の沸騰及び脱硝反応に伴い発生する気体（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、事故シナリオの一つとして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ことが想定される¹⁾。このシナリオでは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建屋内へ逆流し建屋排気系から排気筒放出される。この事故シナリオでの蒸気等の流れを図 1.1 に示す。

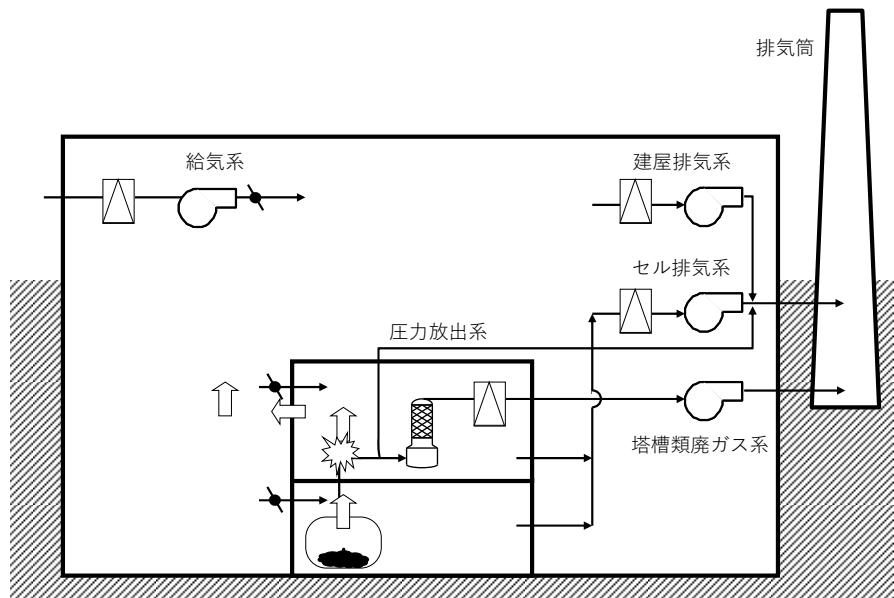


図 1.1 事故時に想定される再処理施設内での放射性物質の移行経路（文献 1)より転載）

当該事故のリスク評価では、廃液の沸騰により貯槽から施設内のセル等の区画に流出した放射性物質が施設内を移行し、最終的に施設外の環境中に放出される放射性物質質量（いわゆるソースターム）を定量的に最適予測することが求められる。再処理施設のリスク評価の精度向上に資するためには、計算プログラムを用いたソースタームの解析的な評価が不可欠である。

文献 2) には実規模施設の蒸発乾固事故時での計算プログラムを用いたソースターム解析手順が示されている。図 1.2 に解析の手順を転載して示す。解析は、貯槽内の廃液の沸騰解析、その結果を境界条件とした施設内のエアロゾルの移行を含めた熱流動解析、貯槽からの流出に係る情報、施設内の熱流動条件を基に施設内の各区画での化学挙動解析の次に示す 3 つのステップで行

う。この一連の解析を通してソースタームとして施設外に流出する Ru 量及びエアロゾル量を求める。

ステップ 1 : SHAWED³⁾ を用いた廃液貯槽の沸騰現象の解析

ここでは廃液貯槽から再処理施設の区画内に流出する放射性物質の経時的な変化を求める。硝酸-水混合蒸気とともに貯槽から流出した放射性物質はエアロゾルまたは気体状 Ru として施設内を移行する。主要な解析項目は、沸騰時の廃液の温度上昇、沸騰に伴う硝酸及び水の蒸気発生量、沸騰段階の飛沫発生量、沸騰晩期から乾固にかけて発生する NO_x 量、Ru 量である。

ステップ 2 : MELCOR⁴⁾ を用いた施設内の熱流動解析

ステップ 1 で求めた廃液貯槽から流出する硝酸及び水の蒸気発生量、温度を境界条件として、硝酸-水混合蒸気が施設内の移行経路に沿って流れるときのセル等の区画内の温度、蒸気、ミスト量及び凝縮液量を解析する。飛沫はエアロゾルとして区画内での沈着量を計算する。

ステップ 3 : SCHERN⁵⁾ を用いた施設内の化学挙動解析

ステップ 1 で求めた廃液貯槽から流出する硝酸及び水の蒸気発生量、温度、沸騰晩期から乾固にかけて発生する NO_x、O₂ 量、Ru 量、ステップ 2 で求めた各区画内の凝縮液量、温度、蒸気流速を境界条件として、蒸気の移動経路に沿って施設内の各区画の気液各相の NO_x、硝酸、亜硝酸、水、Ru の濃度を解析する。

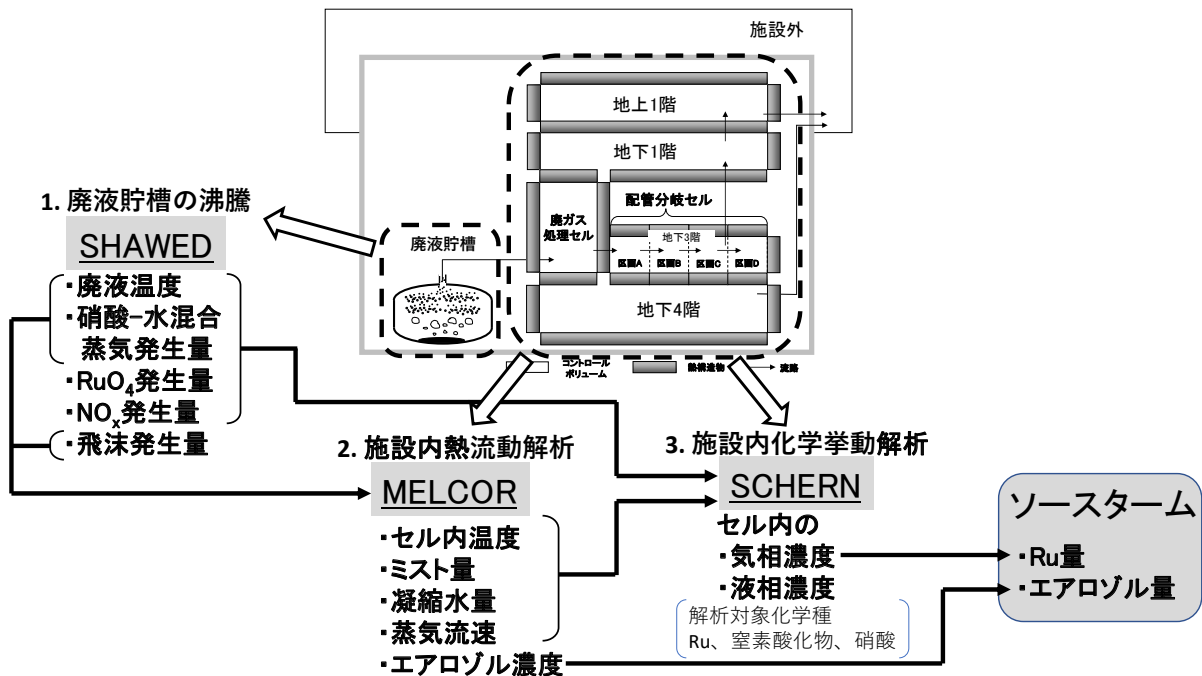


図 1.2 再処理施設での蒸発乾固事故時のソースターム解析の流れ (文献 2) より転載)

ステップ 1 では、SHAWED (Simulation of High-level radioActive Waste Evaporation and Dryness)³⁾ を用いて解析する。SHAWED では、硝酸-水-FP 硝酸塩系での気液平衡の仮定に基づき廃液の

主として温度上昇、硝酸及び水の蒸発量等の貯槽内の熱流動状態の変化を解析する。リスク評価上重要なルテニウム (Ru) の揮発性の化学種 (RuO_4) の発生現象には、廃液の溶媒である硝酸の放射線分解で発生する亜硝酸が沸騰段階での RuO_4 の発生を抑制することが実験的に示されている。この現象を解析的に取り扱うには、廃液の沸騰時の硝酸及び亜硝酸を含めた窒素化合物の化学変化の解析が必要となる。現状の SHAWED の機能では、廃液中の亜硝酸濃度等の変化を模擬できないため、廃液の化学的な状態に関係なく廃液温度が 120°C 以下では RuO_4 の発生はないと仮定している。より現象に即した模擬を可能にするためには事故時の貯槽内の化学的な挙動を解析する必要がある。

一方、ステップ 3 で用いる化学挙動解析計算プログラム : SCHERN (Simulation of Chemical Reaction of Nitroxide)⁵⁾ では、水-硝酸混合雰囲気の水、硝酸を含めた窒素酸化物の化学挙動を解析できる。この機能を SHAWED に組み込めば、貯槽内の化学的挙動が解析可能となる。さらに硝酸の放射線分解による亜硝酸の生成のモデルを整備することでより実態に即した貯槽内の沸騰現象模擬の可能性が期待できる。

本報では、上述の観点より SHAWED と SCHERN の結合を試行するとともに、硝酸の放射線分解のモデルを提案する。併せてサンプル計算を実施し、廃液貯槽内の沸騰に伴う化学挙動模擬の課題を考察する。

2. SHAWED 及び SCHERN コードの解析モデルの概要

2.1 SHAWED の解析モデル

溶液の沸騰は、気液各相が平衡に達するまで継続し平衡になると停止する。高レベル廃液貯槽のような緩慢な発熱が継続し、定常的に貯槽出口から蒸気が流出し大気圧が保持される系では、液相の蒸発により廃液の沸点が徐々に上昇し続けるので、気液平衡に極めて近い状態で沸騰が継続すると仮定できる。SHAWED では近似的に気液平衡状態で継続的に液相が蒸発するとして廃液の沸騰をモデル化している。上述の廃液の温度、硝酸量及び硝酸活量は、廃液の発熱量及び多成分硝酸塩水溶液である廃液の硝酸の気液平衡データを基に求める。その計算のスキームを図 2.1 に示す。気液平衡モデルに基づき廃液の硝酸及び水の蒸発量、廃液温度、気液各相の硝酸モル分率を求める廃液沸騰に係る主要な流れ（濃いグレーの矢印）とそれらのパラメータから気相に移行する放射性物質に係る諸量を計算する流れ（薄いグレーの矢印）で構成される。この計算スキームの有効性は実廃液の沸騰実験等の模擬で検証されている⁶⁾。

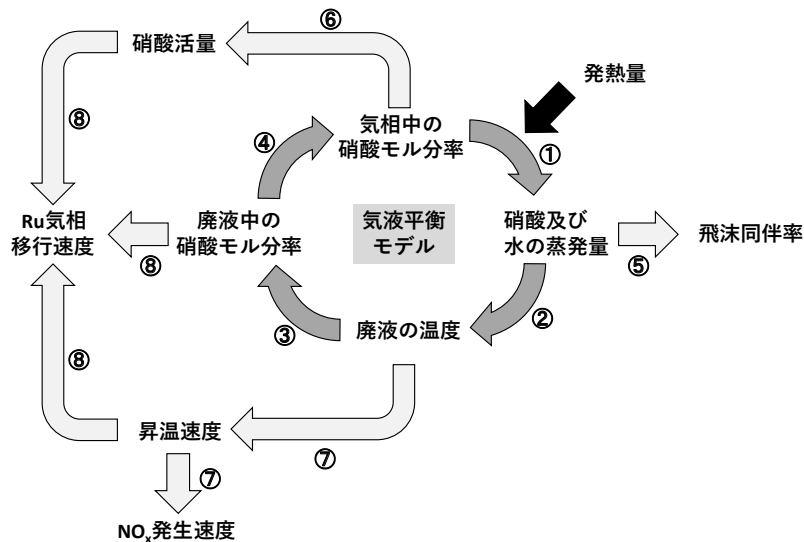


図 2.1 SHAWED での主要パラメータの計算スキーム（文献 3）より転載）

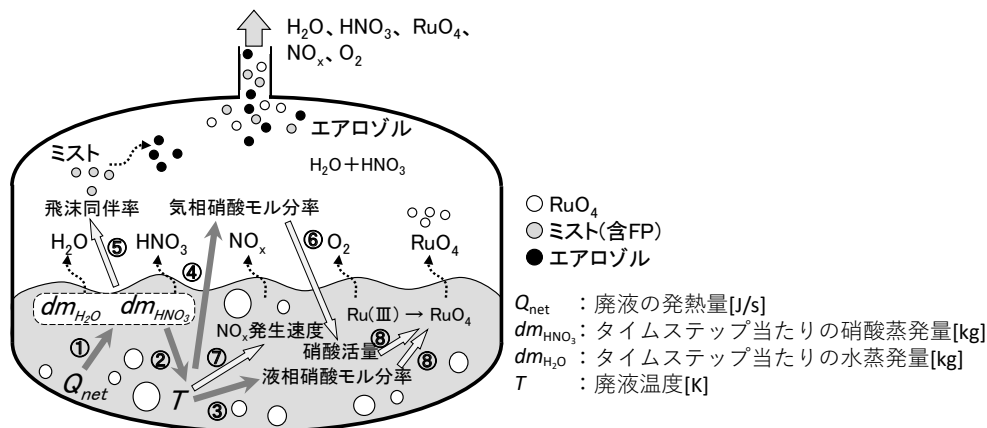


図 2.2 廃液貯槽内の主要なパラメータの計算の流れ（文献 3）より転載）

図 2.2 には、貯槽内で発生すると考えられる事象の模式図を示す。図 2.1 に示す計算スキームでの矢印と、図 2.2 中の発生事象間の繋がりを示す矢印との対応は、同一の番号で示す。

2.2 SCHERN の解析モデル

SCHERN では文献 7) 及び 8) に記載の NO_x に係る気液各相での化学反応をモデル化している。反応に関わる化学種は NO、NO₂、N₂O₃、N₂O₄、HNO₂、HNO₃、H₂O、O₂ である。表 2.1 及び表 2.2 に示す両文献に記載の各化学反応の平衡定数及び反応速度定数は、プログラム内に組み込まれている。

(1) 気相部での化学反応

気相部でモデル化している化学反応式を(2.1)～(2.5)式に示す。文献 7) 及び 8)とも同様の反応式及び反応速度定数が示されている。

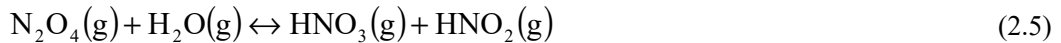


表 2.1 気相部での化学反応の平衡定数、正方向及び逆方向の反応速度定数

反応式番号	正方向反応速度定数 : k_{iF}	平衡定数 : K_i	逆方向反応速度定数 : k_{iB}
2.1	$10^{(652.1/T-0.7356)} \times (RT/101.325)^2$ a)	—	—
2.2	10^9 b)	$10^{(2993/T-9.226)} \times (RT/101.325)$ c)	k_{2F}/K_2
2.3	10^9 b)	$10^{(2072/T-7.234)} \times (RT/101.325)$ c)	k_{3F}/K_3
2.4	4.1×10^4 b)	$10^{(-20.83/T-0.5012)}$ d)	k_{4F}/K_4
2.5	250 b)	$10^{(-965.5/T-1.481)}$ d)	k_{5F}/K_5

a): [m^3/kmol]²/s], b): [m^3/kmol]/s], c): [m^3/kmol], d): [—], T: Gas phase temp. [K], R = 8.31446[J/mol/K]

(2) 液相部での化学反応

液相部の化学反応式を(2.6)～(2.11)式に示す。文献 7)では(2.9)及び(2.10)式の反応は平衡反応としているのに対して文献 8)では、不可逆反応としている。SCHERN では平衡反応を仮定している。また、(2.6)及び(2.7)式は文献 6) 7) のみに、(2.8)及び(2.11)式は文献 8)のみに示されている。

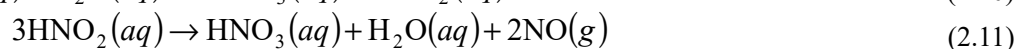
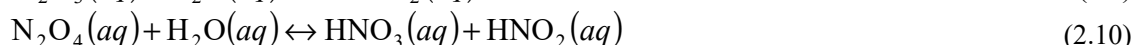
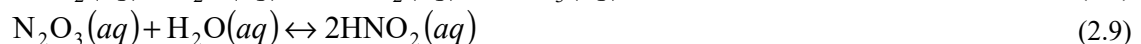
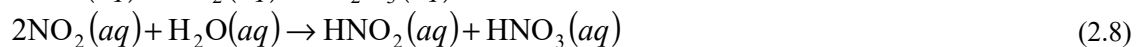


表 2.2 気相部での化学反応の平衡定数、正方向及び逆方向の反応速度定数

反応式 番号	正方向反応速度定数： k_{iF}	平衡定数： K_i	逆方向反応速度定数： k_{iB}
2.6	$\cong k_{7F}$ a)	6.54×10^4 c)	k_{6F}/K_6
2.7	1.37×10^6 a)	1.37×10^4 c)	k_{7F}/K_7
2.8	$10^{4.67209}$ a)	—	—
2.9	868 b)	330 d)	k_{9F}/K_9
2.10	0.1572 b)	5.81×10^4 d)	k_{10F}/K_{10}
2.11	$10^{(-6200/T+20.1979)}$ e)	—	—

a): [m³/kmol/s], b): [m³/kmol/s], c): [m³/kmol], d): [—], e): [atm²m¹²/kmol⁴/s], T : Liquid phase temp [K]

3. 結合解析のアルゴリズム

廃液の熱流動を解析する SHAWED は沸騰開始時点を起点とし、廃液中の化学組成としては、水、硝酸及び FP 硝酸塩を対象とし沸騰による気相への移行に伴う物質収支を計算し化学変化は考慮していない。廃液の冷却及び掃気が行われる通常状態では、SCHERN で考慮するような水-硝酸雰囲気中の気液各相中での水、硝酸を含めた窒素酸化物間の化学変化、放射線分解によって種々の化学種を含む定常状態が維持されると考えられる。

このような定常状態から電源喪失に伴い冷却及び掃気が失われると、気相部からの気体成分の流出が停止するとともに廃液の温度上昇が始まる。掃気停止に伴う気相部の化学種の濃度変化は液相部の濃度変化を伴う。さらに冷却機能喪失に伴い廃液の温度は上昇し沸点に達する。廃液が沸騰し始めると硝酸-水混合蒸気が大量に発生し気液両相の化学種の濃度は大きく変化する。

以上のような事故時での状態の変化を踏まえ、廃液貯槽の熱流動挙動と化学挙動を同時に模擬するには、定常状態期間 (ISTAGE = 1)、事故時の廃液温度上昇期間 (ISTAGE = 2) 及び廃液沸騰期間 (ISTAGE = 3) の 3 つのフェーズに分けて連続して行う必要がある。次に各フェーズでの SHAWED 及び SCHERN の結合のアルゴリズムを図 3.1 に示す計算の流れを基に概説する。

3.1 初期状態設定

両計算プログラム間の計算の流れは、SHAWED が主、SCHERN が従の関係で制御される。SHAWED 次に SCHERN の順で入力データの読み込み、種々のパラメータの初期設定を行う。通常のデータに加えて、次のデータを追加した。両計算プログラム間のデータの授受は COMMON を介して行う。

SHAWED の追加入力：未沸騰状態での蒸発量の計算に必要なデータ

- DL : 蒸発境界層厚さ[m] (未沸騰状態で発熱が蒸発に寄与する液相厚さ)
- T_{grad} : 廃液内温度勾配[°C]
- AoPNOX : 脱硝ガス発生オプション (-1.0 : 液相、1.0 : 気相)

SCHERN の追加入力：放射線分解の G 値係数等のデータ

- GVHNO2 : HNO₂ の G 値係数 [m³/J]
- GVH2 : H₂ の G 値係数 [kmol/J]
- GVO2 : O₂ の G 値係数 [m³/J]
- RGy : 放射線分解吸収エネルギー密度[J/s/m³]
- RNO : NO 気相移行割合[-]
- ARRNO : 液相中 NO 反応速度補正項[-]

SHAWED の入力データ読み込み及び初期状態設定後 Path1 では、廃液の初期温度及び体積、液相中の HNO₃ 及び H₂O の濃度のデータが SCHERN に渡される。SCHERN では入力データを基に初期状態が設定され、定常計算に進む。時間依存の境界条件の入力データは、定常状態を計算す

るための 2 点のみを入力する。2 点目の時刻は、定常計算の終了時刻となり、その他のデータは同一の値を入力する。

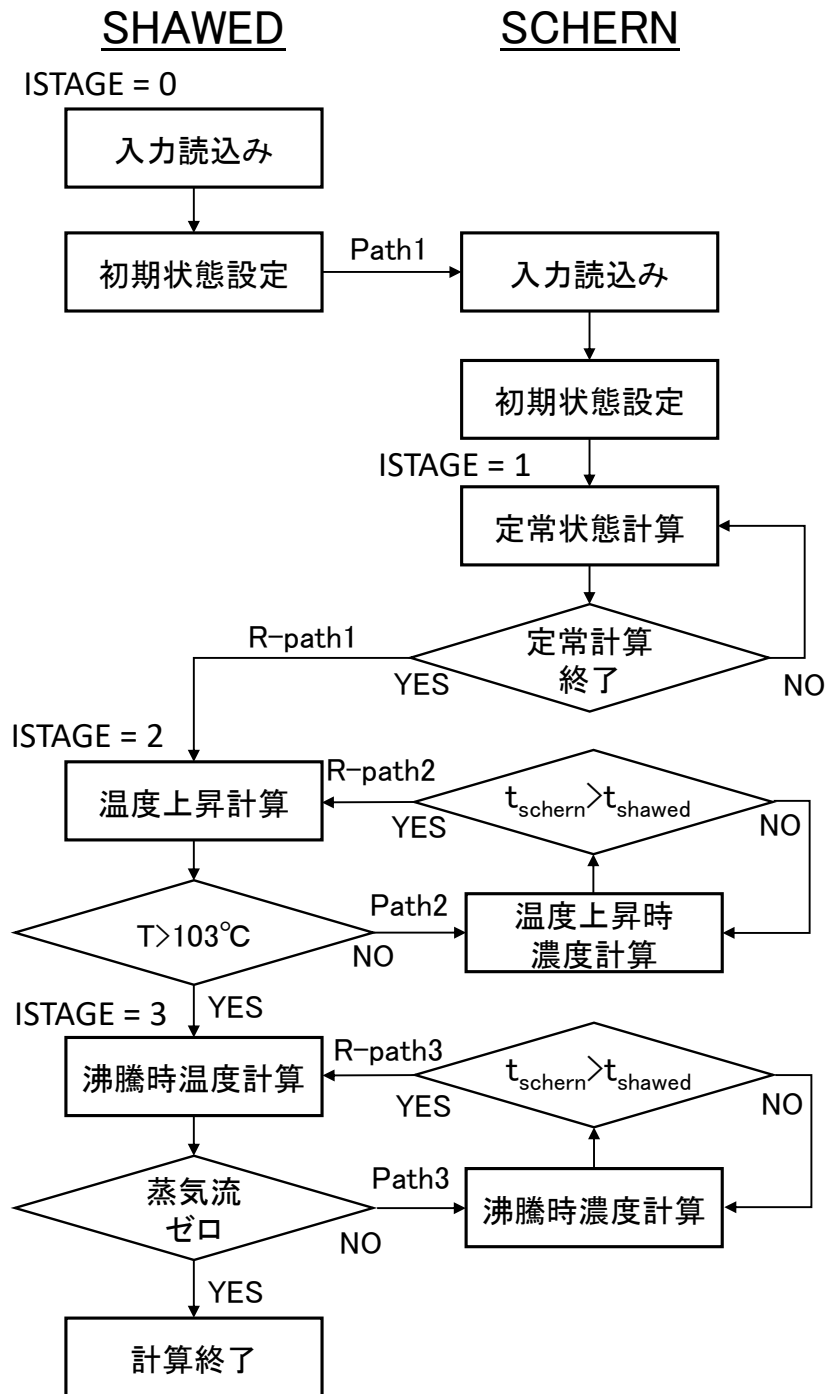


図 3.1 SHAWED-SCHERN 結合計算の流れ

3.2 定常状態期間

入力データの読み込み後に SCHERN は定常状態を計算する。定常計算では、気相及び液相の各化学種の初期濃度、気相部に流入する掃気流量が境界条件である。貯槽内の熱的条件は、冷却が維持された状態を想定するので気液各相の温度、体積は一定を仮定する。液相の初期 HNO₃ 濃度、

定常状態の温度を基に気液平衡を仮定して Henry 定数を用いて気相の HNO_3 濃度を求める。 H_2O の気相濃度は飽和状態の蒸気分圧から求める。残りの分圧から空気成分比率での N_2 及び O_2 の分圧を決める。それ以外の気液各相の化学種の濃度はゼロを仮定する。このようにして設定した気液各層の濃度を初期条件として、それらの値が一定になるまで計算を継続すると定常状態に収斂する。収斂した各化学種の濃度を初期条件として入力し定常計算を実行すれば定常計算に費やす時間を軽減できる。

3.3 温度上昇期間

定常状態計算終了後、温度上昇期間では冷却機能及び掃気機能の停止を仮定して廃液が沸騰するまでの温度上昇を計算する。図 3.1 中の R-path1 では SCHERN から気液各層の HNO_3 及び H_2O の濃度の値が受け渡され、SHAWED で昇温開始時の気液各相の HNO_3 及び H_2O の質量、廃液の沸騰開始温度 (tliqc) などを求める。温度上昇期間及び廃液沸騰期間を通じて液相中の HNO_3 及び H_2O の質量は SHAWED が計算し、それに基づき求めたそれぞれの濃度が SCHERN の計算に反映される。

1) 廃液の昇温モデル

図 3.2 に冷却機能喪失時点から廃液全体が沸騰するまでの昇温モデルを示す。掃気が停止し自然対流のみの液深：約 3m のタンクでは底部と液面近傍では温度勾配 (T_{grad} ：入力で指定) が生じ液面からの蒸発は、液面近傍 (DL：入力で指定) での発熱 (q_{subb}) によって生じ、それ以外の発熱 (q_{decy}) は廃液の温度上昇に費やされると仮定する。液面からの蒸発量は、液面近傍での気液平衡を仮定して液相の HNO_3 濃度に対応する気相部の HNO_3 及び H_2O のモル分率を基に、それぞれの蒸発量を算出し、廃液の減少を求める。蒸発に要した熱量を除く発熱量 (q_{decy}) で廃液の全体の温度上昇 (delt) を求め、温度勾配は変化させずに温度分布は高温側に平行移動すると仮定する。

廃液の温度上昇が進み、 T_{top} が廃液沸騰温度：tliqc に達した時点からは徐々に沸騰領域が増加し、未沸騰領域は減少する。未沸騰領域の平均温度： T_{subliq} は、温度勾配： T_{grad} は変化しないとして未沸騰領域の温度上昇：delt を加えた T_{bot} から求める。沸騰領域と未沸騰領域の比率は、 T_{grad} に対する tliqc と T_{bot} の温度差の比から算出される。 T_{bot} が tliqc に等しくなった時点 (廃液底部が沸騰) で廃液沸騰期間に移行する。

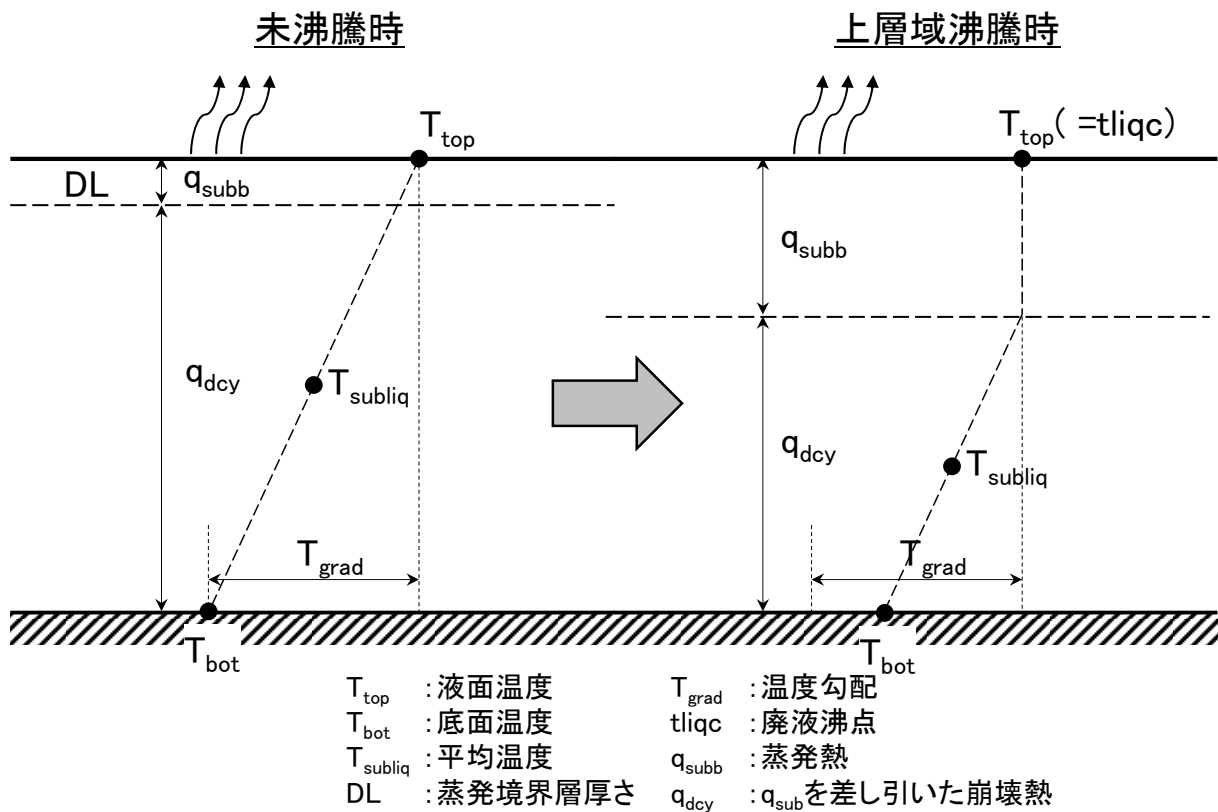


図 3.2 冷却機能喪失時点から廃液全体が沸騰するまでの昇温モデル

2) SHAWED 及び SCHERN 間でのデータの授受

冷却機能喪失時点から廃液全体が沸騰するまでの期間では、図 3.1 中の Path2 において SHAWED から SCHERN に対して次に示すデータが渡される。両コード間の計算時刻の同期は、SHAWED のタイムステップ幅が大きいので SHAWED 時刻が優先され SCHERN の計算時刻が SHAWED 時刻を超えた時点で計算の流れは SHAWED に戻り次のタイムステップでの計算を行う。SCHERN からの戻りデータはない。

計算時刻 [s]	沸騰後飛沫発生量 [kg/s]
廃液体積 [m ³]	廃液体積変化率 [m ³ /s]
気相部温度 [K]	気相部体積 [m ³]
廃液平均温度 [K]	蒸気発生速度 [m/s]
気相部質量 [kg]	硝酸蒸気発生速度 [kg/s]
水蒸気発生速度 [kg/s]	

3.4 廃液沸騰期間

廃液が沸騰する期間では、従来の SHAWED の計算により HNO₃ 及び H₂O の蒸発が計算される。Path3 では、3.3 節 2) で示した変数に加え次の変数の計算結果が SCHERN に渡され、気液各相での化学挙動が計算される。SCHERN では NO₂ 及び O₂ は、SHAWED の入力での脱硝ガス発生オプション

オンでの指定に従い気相または液相に追加される。液相中では HNO_3 及び H_2O が他の化学種に比べ十分に多いことから、SHAWED において気液平衡を仮定して計算した濃度が SCHERN に引き渡される。R-Path3 経由の戻り値はない。両コードの計算時刻の同期は、温度上昇期間と同じである。

NO_2 発生速度[kg/s]

O_2 発生速度[kg/s]

RuO_4 発生速度[kg/s]

液相 HNO_3 濃度[kmol/m³]

液相 H_2O 濃度[kmol/m³]

3.5 各計算期間での硝酸及び水の質量バランス

SHAWED 及び SCHERN の両コード間での HNO_3 及び H_2O の質量バランスの整合をとる必要がある。SHAWED では、 HNO_3 及び H_2O の気液平衡及び蒸気として貯槽からの流出量を基にこれらの質量を求めるのに対して、SCHERN では蒸気凝縮がない場合では、気液界面での濃度差による物質移動と蒸気として貯槽からの流出量を基に気液各相の HNO_3 及び H_2O の質量を求める。両コードの物質移動のモデルの差異を考慮して、両コードの結合に際しては SHAWED で求める HNO_3 及び H_2O の質量バランスを基本とする。

定常状態期間では、SCHERN が SHAWED の HNO_3 濃度の入力値を基に、気液各層の HNO_3 及び H_2O の濃度を計算する。定常状態期間の SCHERN の計算結果を予め求め、その値を気液各層の濃度として SCHERN に入力した場合は、温度上昇期間の初期値として SHAWED に受け渡される。温度上昇期間及び廃液沸騰期間では、SHAWED での質量バランスの計算を主とし、SCHWED で求めた気液各層の HNO_3 及び H_2O の濃度が、SCHERN のこれらに該当する値に置換される。

4. 高レベル放射性廃液中での放射線分解のモデル化

高レベル廃液中では硝酸及び水が FP から発生する放射線により分解し、貯槽内の化学組成の変化に影響する。硝酸の放射線分解で発生する亜硝酸は、揮発性の RuO_4 の発生を抑制する効果が確認されており、放射線分解が液相中の亜硝酸濃度に及ぼす効果を模擬することは重要である。硝酸の放射線分解で発生する亜硝酸の量、亜硝酸の RuO_4 の発生の抑制効果の定量的な把握はいまだ不明な点が多いが、本報では、廃液中の放射線分解による亜硝酸の発生の計算モデル化の枠組みの構築を試行した。モデル化に際しては、放射線分解 G 値、液相中の亜硝酸が関係する反応式の再考、廃液中で放射線分解に費やされるエネルギー量の定量化が必要となる。

なお SCHERN では、放射線分解は定常状態から沸騰状態に至る全過程で考慮する。放射線分解を模擬しない場合は、 $\text{RGy}=0.0$ （放射線分解吸収エネルギー密度 $[\text{J}/\text{s}/\text{m}^3]$ ）及び $\text{ARRNO}=0.0$ （液相中 NO 反応速度補正項[-]）を入力する。

4.1 硝酸の放射線分解での亜硝酸生成の G 値

文献 9) には、 HNO_3 の電子分率（electron fraction）の関数として HNO_2 及び酸素の G 値の参考値が整理されて示されている。文献 9) の“Fig.1”に示されている電子分率と HNO_3 の重量分率との関係から横軸を HNO_3 濃度 $[\text{kmol}/\text{m}^3]$ に変換して(4.1)及び(4.2)式に示す HNO_2 及び O_2 の硝酸濃度 Y_{HNO_3} $[\text{kmol}/\text{m}^3]$ に対する G 値 $[\text{kmol}/\text{J}]$ の関係を得た。

$$G_{\text{HNO}_2} = 1.59 \times 10^{-11} \times Y_{\text{HNO}_3} \quad (4.1)$$

$$G_{\text{O}_2} = 7.95 \times 10^{-12} \times Y_{\text{HNO}_3} \quad (4.2)$$

4.2 放射線分解に係る反応式

従来の SCHERN では、液相中の HNO_2 は(4.3)式に示すように HNO_3 、 H_2O 及び NO に変化し、 NO は H_2O に不溶性であることから気相に速やかに移行する反応式を用いている。(4.3)式で表される反応の駆動力は発生する NO の速やかな気相へ移行にあると考えられる。廃液貯槽の液深は約 3m もあり、貯槽底部近傍での反応で生じた NO は気相に速やかに移行するとは考えにくいいため、(4.3)式の反応は廃液の液面近傍でのみ生じると仮定する。また液相中の NO は放射線分解で発生すると仮定する O_2 と反応することが期待できる。このような仮定に基づき(4.3)式に示す従来の反応は液相体積の α の比率（SCHERN 入力 of RNO で指定）で液相界面近傍で起こるとモデル化した。 α は初期の体積比率であり、 HNO_3 及び H_2O の蒸発による廃液体積の減少に応じて初期の反応体積が一定値に維持されるように α が増加するモデルとしている。

液相中に発生する NO 及び O_2 との反応式として(4.3)式を追加した。(4.4)式の反応速度は気相での反応速度を既定値として新たに SCHERN 入力に追加した ARRNO により補正することができる。





HNO_3 の放射線分解に係る反応式として (4.5)式を追加した。



4.3 放射線分解エネルギー

分解速度は、廃液中の放射線エネルギーのうち分解に寄与する量に依存する。この値は定量的に把握することが困難と考えられるので 3.1 節に示す入力パラメータの RGy : 放射線分解吸収エネルギー密度 [J/s/m^3] で設定する。沸騰に伴う廃液体積の減少に伴う廃液の濃縮に応じてエネルギー密度が増加するようモデル化している。

5. 試解析

本章での試解析例として、発熱が 5 W/L の廃液 120 m³ を内包する 1 基の貯槽（内径：7 m、高さ：4.0 m）の冷却機能喪失事故を取り上げる。この貯槽を対象とした SHAWED の解析例は文献 3) の 10 章に詳述している。ただし本章での解析では、試解析を通して貯槽内での化学挙動の模擬結果に着目する観点より事象進展を早めるため発熱量を倍の 10W/L に、廃液の初期温度を 40°C に変更している。

5.1 初期条件

解析時間の短縮のため廃液温度：40°C、発熱量 10 W/L を仮定した。貯槽内の廃液中の HNO₃ 濃度は、実規模施設の条件を反映して 1.97 mol/L とし、HNO₂ 濃度は文献 10) の実験結果を踏まえ 2.0×10^{-2} mol/L を仮定した。気相部の各組成の濃度は、大気圧下での気液間の平衡を仮定して次の値を仮定した。次に示す化学種以外の濃度はゼロとした。

HNO ₃	: 1.480 × 10 ⁻⁶ mol/L
H ₂ O	: 2.835 × 10 ⁻³ mol/L
N ₂	: 2.889 × 10 ⁻² mol/L
O ₂	: 7.221 × 10 ⁻³ mol/L

掃気流量は 32 Nm³/h の乾燥空気を仮定¹¹⁾ し、次に示す量の気相への気体の流入としてモデル化した。

N ₂	: 8.89 kg/s
O ₂	: 2.54 kg/s

5.2 解析条件

a) 放射線分解に係るパラメータ

解析条件の設定にあたり HNO₂ の液相中の濃度に着目した。初期の沸騰段階では HNO₂ の Ru の酸化抑制効果により RuO₄ の発生は抑制され、廃液温度が 120°C を超える沸騰晩期において RuO₄ が気化し始める。文献 10) に依れば沸騰初期段階での HNO₂ の濃度は約 2.0×10^{-2} mol/L であり、RuO₄ の発生とともに急激に低下することが示されている。このような HNO₂ の挙動がオーダーで定性的に模擬できるように次のパラメータ設定を解析条件とした。

液相中の HNO₂ 濃度を左右する解析パラメータは、3.1 節で示す SCHERN の追加入力とした次の 5 つのパラメータである。

GVHNO2	: HNO ₂ の G 値係数 [m ³ /J]
GVO2	: O ₂ の G 値係数 [m ³ /J]
RGy	: 放射線分解吸収エネルギー密度 [J/s/m ³]
RNO	: NO 気相移行割合 [-]

ARRNO : 液相中 NO 反応速度補正項[-]

放射線分解に係る G 値は、不確定性要素はあるものの複数の実験値から導出されており調整パラメータとはなり得ない。残りの 3 つのパラメータを調整して、上述の実験での実測値に近い値が得られる次の値を選択した。

RGy : 1.0×10^8 [J/s/m³]
 RNO : 0.01 [-]
 ARRNO : 1.0×10^{15} [-]

b) 廃液の昇温モデルに係るパラメータ

冷却機能喪失時点から廃液全体が沸騰するまでの昇温モデルでは、掃気が停止し自然対流のみの液深：約 3m のタンクでは底部と液面近傍では温度勾配： T_{grad} が生じ液面からの蒸発は、液面近傍厚さ：DL での発熱 (q_{subb}) によって生じ、それ以外の発熱 (q_{dcy}) は廃液の温度上昇に費やされると仮定している。本試解析では次のように設定した。

T_{grad} : 10 [K]
 DL : 0.1 [m]

c) 硝酸塩の脱硝反応に係る条件

廃液中の硝酸塩の脱硝に伴う熱分解反応で生じる NO₂ 及び O₂ の発生量は、SHAWED が計算する。発生した NO₂ 及び O₂ は SHAWED の計算オプションにより SCHERN の気相部または液相部に付加され化学挙動に反映される。本章で示す試解析では、硝酸塩の脱硝に伴う熱分解反応は廃液全体で生じる化学反応であると考えられるため液相部に付加するオプションを選択した。

5.3 試解析の解析結果

(1) 初期定常状態

図 5.1 に初期定常計算の結果を示す。計算開始から 500 秒程度でいずれの化学種の値も定常値に収斂し、10,000 秒までの計算結果は全く変動しない。この解析結果より電源喪失に伴う冷却及び掃気の停止時刻を計算開始後 1,000 秒とした。

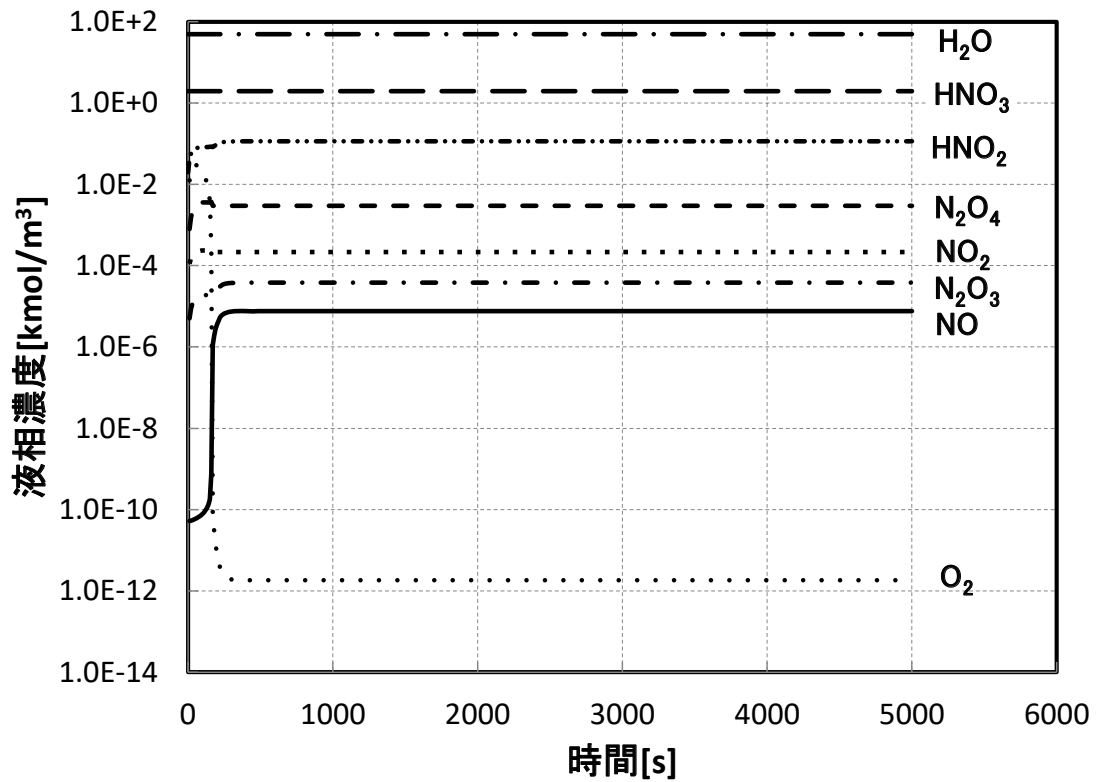
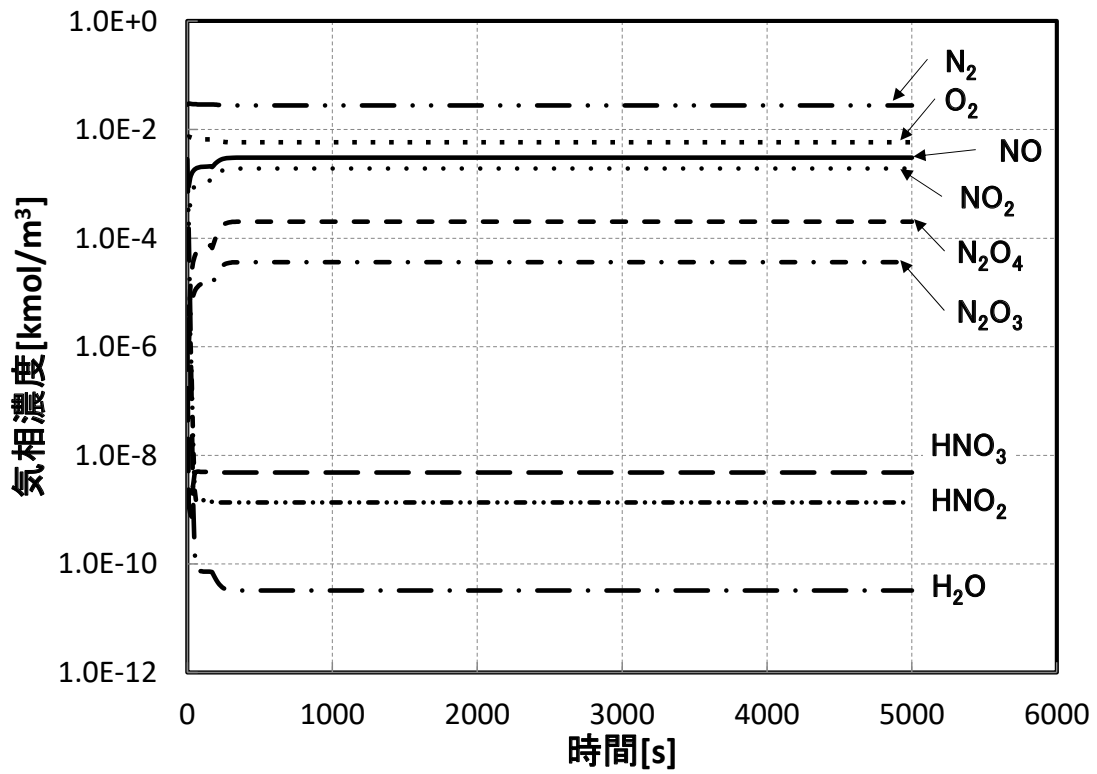


図 5.1 初期定常計算結果

(2) 冷却及び換気喪失直後

図 5.2 に冷却及び換気喪失直後での挙動を示す。掃気が停止することで気相部の HNO_2 その元となる NO 等の化学種の濃度が上昇する。これに連動して液相内のこれらの化学種に対応する成分の濃度も上昇する。

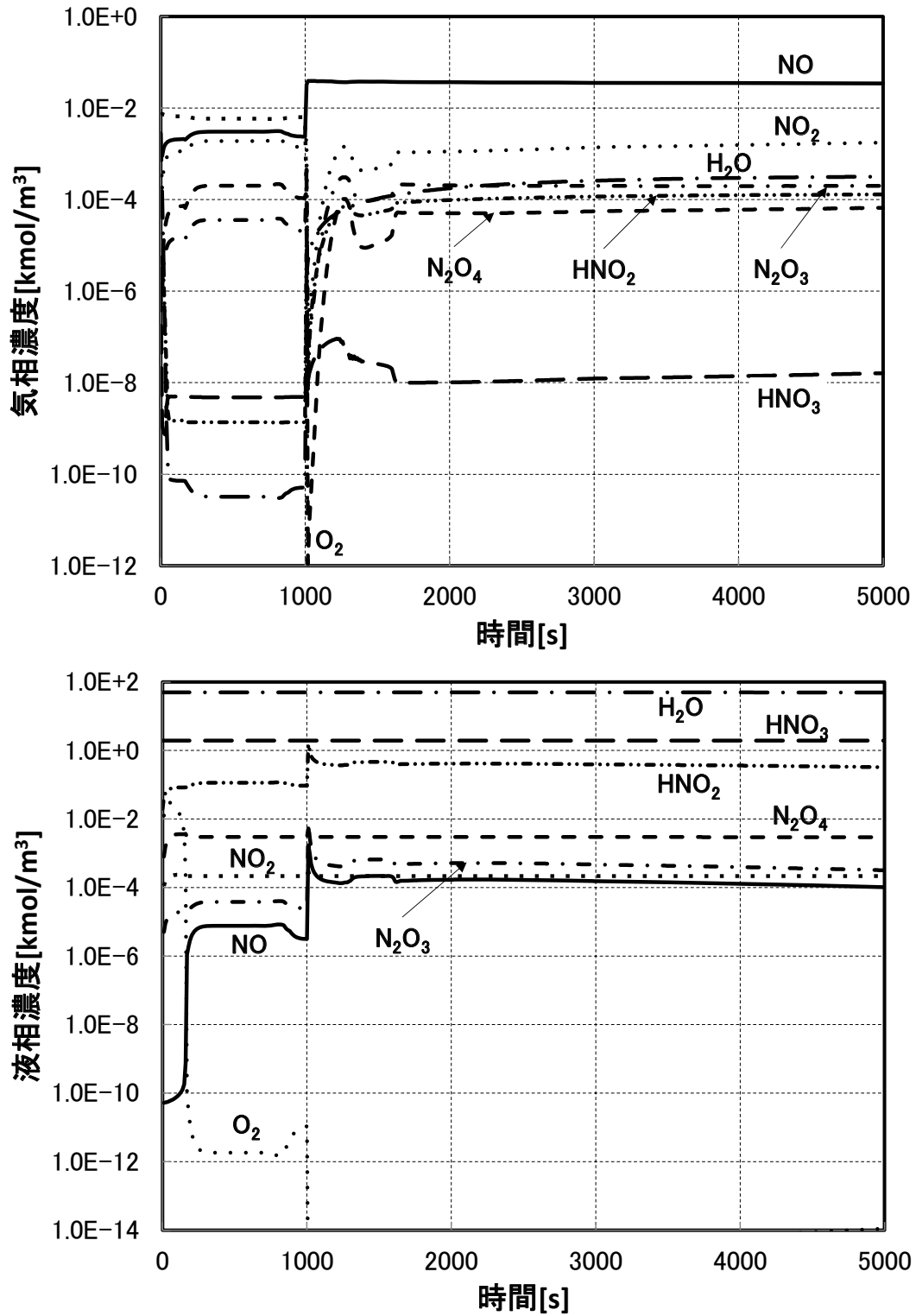


図 5.2 冷却及び換気喪失直後での挙動

(3) 温度上昇期間

図 5.3 に計算開始から 50,000 秒までの化学挙動を示す。計算開始後 1,000 秒で貯槽の冷却及び掃気が停止すると仮定した。1,000 秒以降廃液の温度が上昇し、約 25,000 秒で貯槽上部が沸点に達し沸騰し始め、約 29,500 秒で廃液全体が沸点に達する。この間液相中の HNO_2 濃度は徐々に低下する。これは HNO_2 の消滅が生成より優位になっていることを示す。この原因として 4 章の(4.1)式で示す反応により HNO_2 の減少が優位になっていると考えられる。2 章の表 2.2 に当該反応式の正方向反応速度定数が示されている。これに基づき温度上昇に対する反応速度定数の変化を図 5.4 に示す。初期状態での廃液温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ での係数に対して、廃液の沸点である約 $103\text{ }^\circ\text{C}$ での反応速度定数は約 2,000 倍に増加する。このことから廃液の温度上昇に伴い HNO_2 が減少したと考えられる。

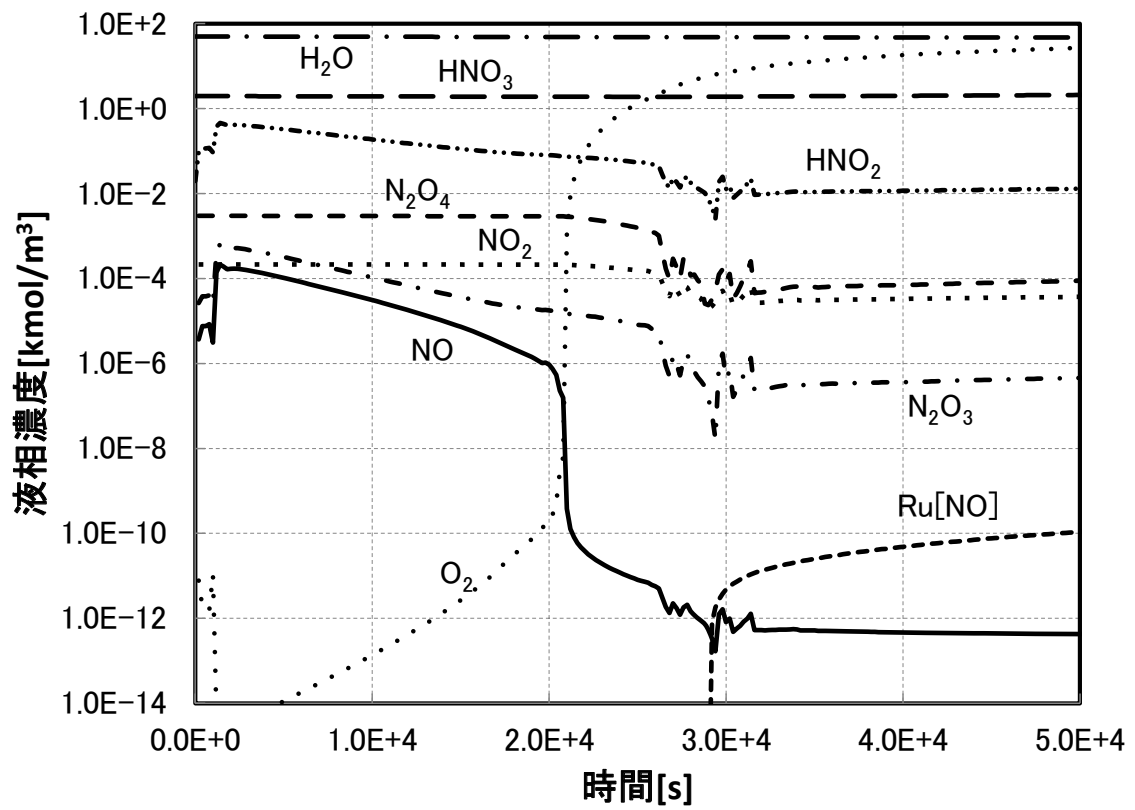
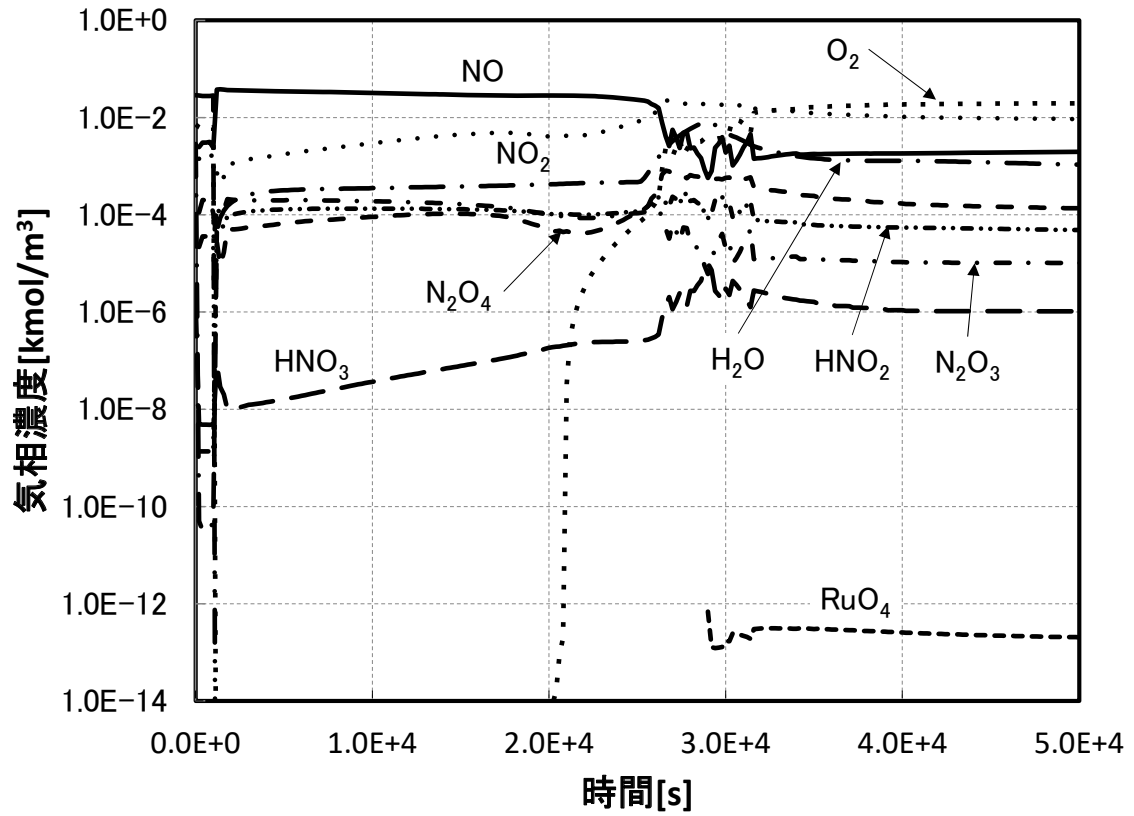


図 5.3 冷却及び換気喪失以降の昇温期間での化学挙動

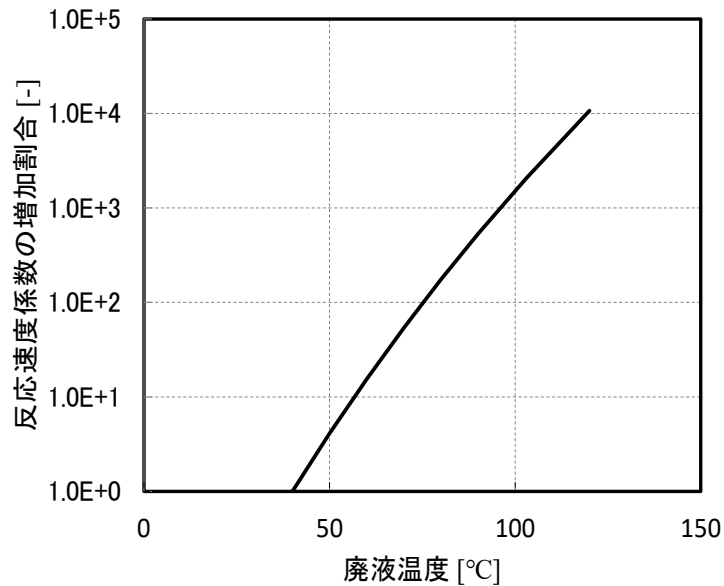


図 5.4 HNO₂ 分解反応の反応速度定数の変化

(4) 沸騰期間

図 5.5 に冷却及び掃気喪失から沸騰段階から乾固に至るまでの期間の化学挙動を示す。廃液全体が沸騰状態になると温度上昇は緩慢になるため、HNO₂ 濃度は 1.0×10^{-2} mol/L オーダーで徐々に増加しつつ推移する。これは HNO₃ 及び H₂O の沸騰による蒸発で廃液の体積が徐々に減少しそれに伴い単位体積当たりの放射線分解エネルギーが増加し液相中の HNO₂ が増加したと考えられる。廃液温度が 120 °C を超える 208,400 秒頃から徐々に減少に転じている。これはこれ以降の温度の急上昇により(4.1)式の反応による HNO₂ の減少、さらに HNO₃ 濃度の低下による放射線分解による HNO₂ 発生の減少によって HNO₂ 濃度が低下していると示唆される。計算は、SHAWED の計算終了条件である廃液温度が 190 °C に達した 229,842 秒で終了している。

図 5.6 に液相中の HNO₂ 濃度と CEA 実験での凝縮水中の HNO₂ 濃度との比較を示す。凝縮水は、実験において沸騰させた実廃液から蒸発した気体を冷却して得たサンプリング液であり、蒸発から凝縮に至る過程での化学変化の可能性を排除できないが、沸騰する廃液中の液相成分を反映する指標と考えてよい。両データの時間軸は沸騰開始時刻と廃液温度が 120°C となる時刻で合わせている。両者の廃液温度の上昇に伴う変化の傾向は良く一致している。絶対値も良好な一致を示すが、解析の定量的な妥当性を示唆するものではない。このような沸騰晩期での HNO₂ の減少による RuO₄ 発生の抑制効果の低下と併せて、急激な温度上昇による HNO₃ の活性の増加により RuO₄ の発生が急増するという現象が模擬できると考えられる。

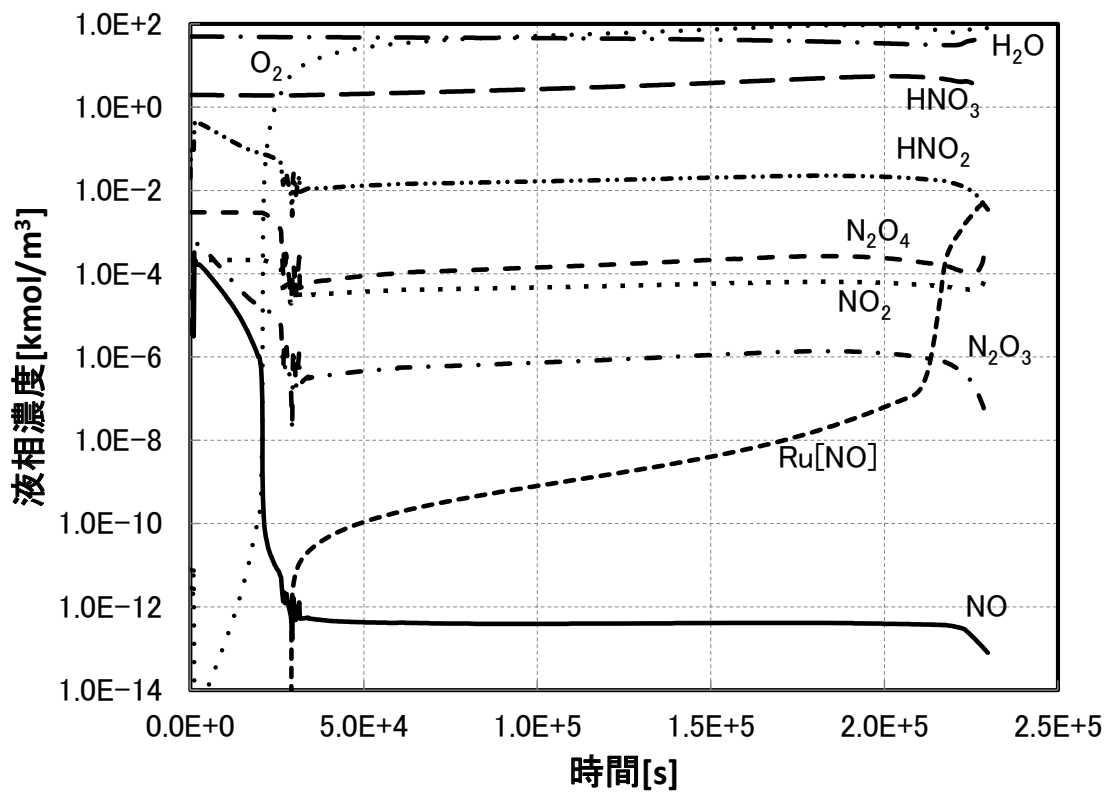
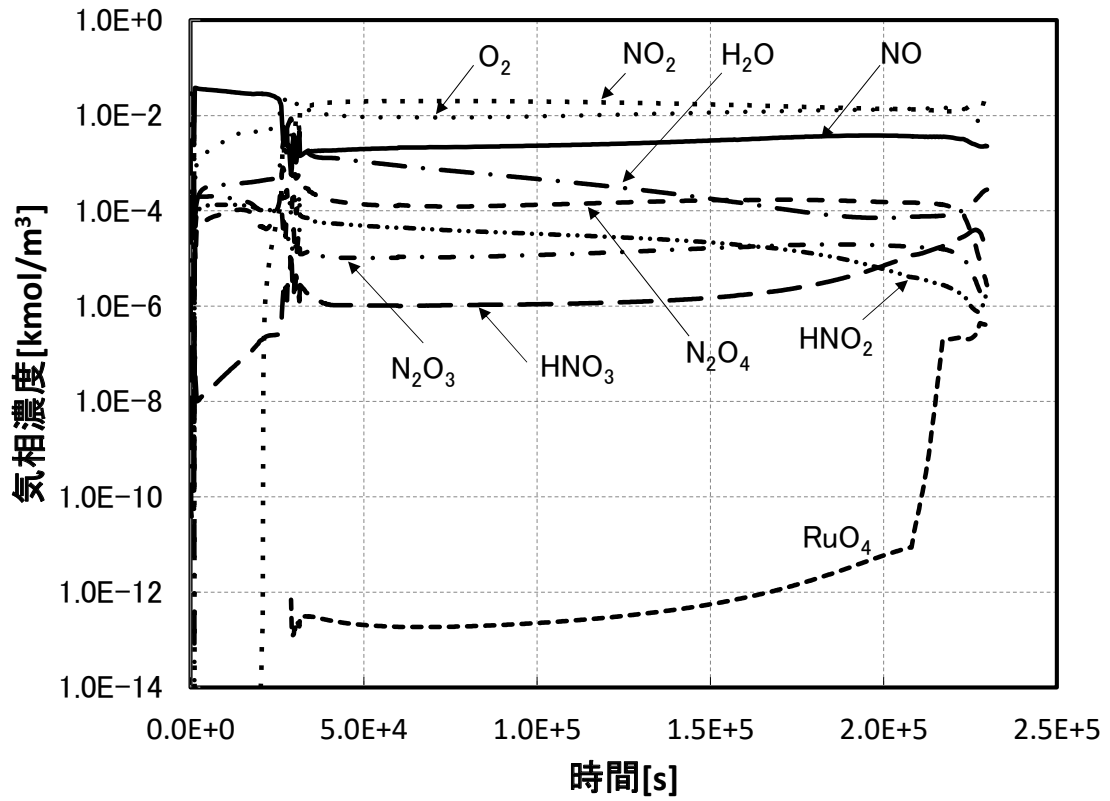


図 5.5 冷却及び掃気喪失から沸騰段階から乾固に至るまでの期間の化学挙動

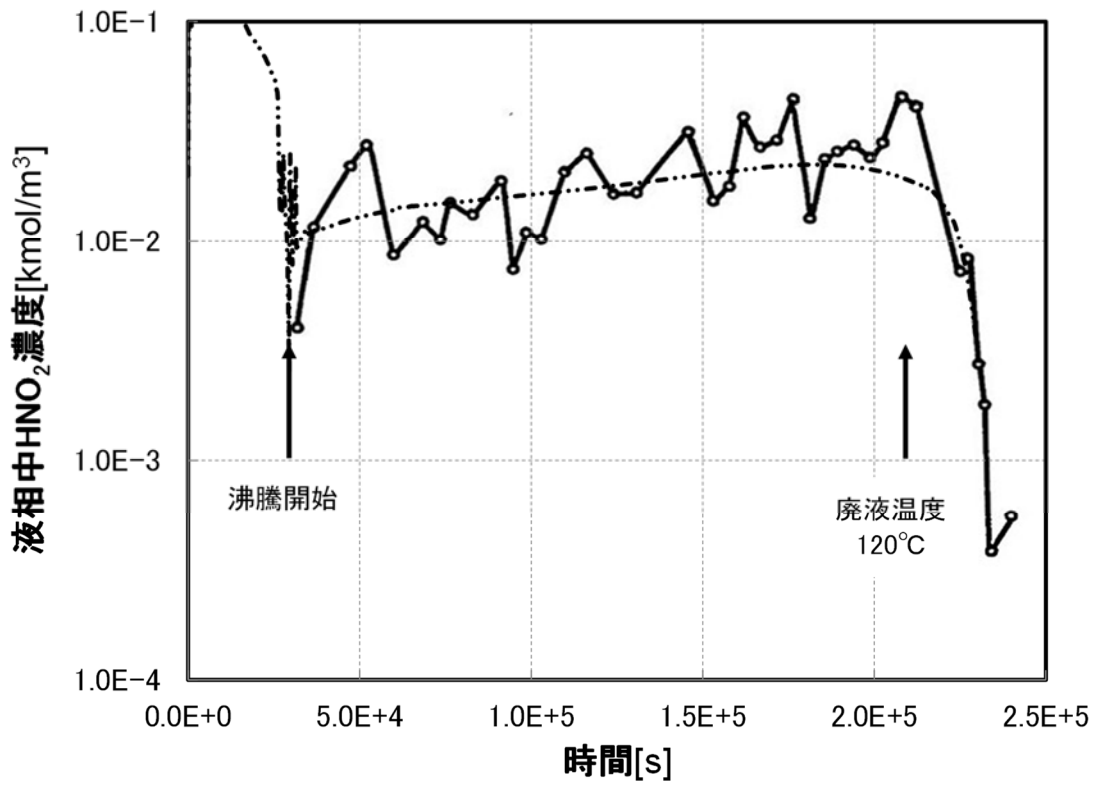


図 5.6 液相中 HNO₂ 濃度と CEA 実験¹⁰⁾での凝縮水中 HNO₂ 濃度との比較

6. まとめ

再処理施設の重大事故である高レベル廃液の蒸発乾固事故の影響評価において重要な核種である Ru は揮発性化学種の RuO_4 に変化して貯槽から流出し、施設外へ移行することが想定される。 RuO_4 の発生現象には、廃液の溶媒である硝酸の放射線分解で発生する亜硝酸が沸騰段階での RuO_4 の発生を抑制する。この現象を解析的に取り扱うには、廃液の沸騰時の硝酸及び亜硝酸を含めた窒素化合物の化学変化の解析が必要となる。より現象に即した模擬を可能にするため廃液蒸発乾固事故時の施設内の化学的な挙動を解析する SCHERN を SHAWED と結合させることで、放射線分解による亜硝酸の生成も考慮した廃液貯槽の沸騰時での熱流動挙動解析及び化学挙動解析が同時に可能とする。本報では、この観点より SHAWED と SCHERN の結合を試行するとともに、硝酸の放射線分解、亜硝酸の生成／消滅に関わる化学反応のモデルを提案した。併せて試解析を実施し、廃液貯槽内の沸騰に伴う化学挙動の模擬として提案する解析手法の課題として考えられる事項について考察し次の結論を得た。

SCHERN 部分に亜硝酸の生成及び分解に影響する次のモデルを組み込み、試解析では廃液の沸騰時での液相中での亜硝酸濃度が、 RuO_4 の発生を抑制すると考えられる程度になるように調整した。本試解析を通して、b)の反応の温度上昇に伴う影響が廃液沸騰時の亜硝酸濃度の挙動に大きく影響することを明らかにした。

- a) 硝酸の放射線分解
- b) 一酸化窒素の気相への移行が駆動力となる亜硝酸から硝酸への移行反応の液相近傍での限定化
- c) a)で発生する酸素と b)で発生する一酸化窒素との液相中での結合

これらのモデルの亜硝酸生成／分解への寄与の程度は次のパラメータで決定付けられる。本試解析では廃液の沸騰時の RuO_4 の発生における亜硝酸の影響として想定されているメカニズムを熱流動挙動と化学的挙動を結合させた計算コードによる模擬で再現することを主たる目標としているため HNO_2 の液相中の濃度が定量的に適切な値になるよう調節していることを明記する。

- a) 放射線分解エネルギー
- b) 反応が生じる液相表面の液層厚さの液深に対する割合
- c) 酸素と一酸化窒素の反応速度

高レベル放射性廃液は、放射線場で核分裂生成物の硝酸塩、硝酸、亜硝酸、水等を含む複雑な化学系であり、亜硝酸濃度に関わる反応として、上述の反応以外にもあると考えられるためそれらの解明と計算コードでのモデル化により解析精度の向上を今後も継続する必要がある。

参考文献

- 1) 「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.
- 2) 吉田 一雄, 玉置 等史, 桧山 美奈, "再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故のソースターム解析手法の整備," JAEA-Research 2023-001, 2023, 26p.
- 3) 吉田 一雄, 玉置 等史, 桧山 美奈, "再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故解析のための廃液沸騰模擬計算プログラム：SHAWED の整備," JAEA-Research 2022-011, 2022, 37p.
- 4) 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.
- 5) 吉田 一雄, 玉置 等史, 桧山 美奈, "SCHERN-V2: 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での化学的挙動解析プログラム解説書," JAEA-Data/Code 2021-008, 2021, 35p.
- 6) 吉田 一雄, 石川 淳, 阿部 仁, "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.
- 7) J.A. Patwardhan, J. B. Joshi, "Unified Model for NO_x Absorption in Aqueous Alkaline and Dilute Acidic Solutions," AIChE J., Vol. 49, No. 11, pp.2728-2748, 2003.
- 8) K.G. Loutet et al., "Experimental Measurements and Mass Transfer/Reaction Modeling for an Industrial NO_x Absorption Process," Ind. Eng. Chem. Res., Vol.50, No.4, pp.2192-2203, 2011.
- 9) Pei-Yun Jiang et al., "γ-Radiolysis Study of Concentrated Nitric Acid Solutions," J. Chem. Soc. Faraday Trans., Vol. 90, No. 1, pp.93-95, 1994.
- 10) M. Philippe et al., "Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Storage Tanks," Proc. 21st DOE/NRC Nucl. Air Cleaning Conf., San Diego, CA, Aug., 1990, NUREG/CP-0116 Vol.2, pp.831-843, 1990.
- 11) 日本原燃株式会社, "再処理事業指定申請書及び同添付書類," 平成元年 3 月申請（平成 8 年 4 月, 同 13 年 7 月, 同 16 年 10 月変更許可申請）.

