

J A E R I - M
93-056

アクチノイド元素の化学反応の
部分平衡論的数学モデル

1993年3月

石黒美佐子*・館盛 勝一・内藤新司郎**

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）にて、お申し込みください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1993

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 ニッセイエプロ株式会社

アクチニド元素の化学反応の部分平衡論的数学モデル

日本原子力研究所東海研究所燃料安全工学部

石黒美佐子*・館盛 勝一・内藤新司郎**

(1993年2月16日受理)

U, Pu, Np などアクチニド元素や Tc の硝酸水溶液中の化学反応の数値シミュレーションについて取り上げる。再処理工程における化学反応を含む流体計算においては、物質移動や分配平衡到達までの時間に較べて、化学反応系では時定数が 2 ~ 5 桁小さくなり、硬直な計算システムになることが知られている。近年、時間刻み幅 (Δt) を大きくする目的で速い反応を化学平衡を仮定して取扱う「部分平衡論的モデル」が提唱された。ここでは 30 式からなる化学反応のうち、4 式を平衡論的に、残りを従来の反応速度式を用いて動的に計算する方法を試みる。その数学モデルを示すと共に計算値、計算時間を従来の方法と比較する。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根 2-4

* 茨城大学

** 日本ソフトウェア開発(株)

Numerical Kinetic Model Including Equilibrium and
Rate Equations for Chemical Reactions of Actinide Elements

Misako ISHIGURO^{*}, Shoichi TACHIMORI
and Shinjiro NAITO^{**}

Department of Fuel Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 16, 1993)

Numerical simulation method was examined for chemical reactions of actinide elements U, Pu, Np, and Tc etc. in an aqueous nitric acid solution. It is known that the numerical calculation for the Purex process with chemical reactions and liquid flow becomes stiff, because time constant for the chemical reactions is two to three order of magnitude smaller due to the very fast reactions than that of mass transfer or of reaching distribution equilibrium.

Recently in order to increase a time step Δt the partial equilibrium (P.E.) model, in which some very fast reactions are treated by the equilibrium law whereas other reactions are by the rate law, has been proposed.

In the present study concentration change of the solutes in an aqueous solution with 30 chemical reactions, of which 4 are expressed by equilibrium equations, has been calculated. Description of the P.E. model and the comparison of the results and cpu time between the kinetic and the P.E. models are given.

* Ibaraki University

** Nihon Software Kaihatsu, Ltd. (NSK)

Keywords: Actinide Elements, Chemical Reaction, Simulation, Velocity, Equilibrium, Partial Equilibrium Model, REACT, EXTRA, Velocity Constant, Reprocessing.

目 次

| | |
|---------------------------------|----|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. 部分平衡論的数学モデル | 2 |
| 2.1 部分平衡論的モデル | 2 |
| 2.2 動的モデル | 2 |
| 2.3 平衡論的モデル | 4 |
| 3. アクチニド元素の硝酸水溶液系化学反応への適用 | 7 |
| 3.1 化学反応式 | 7 |
| 3.2 部分平衡論的取扱い | 8 |
| 3.3 数値計算上の留意点 | 10 |
| 4. 数値計算結果 | 13 |
| 4.1 U-Pu-Np 反応系 | 13 |
| 4.2 U-Pu-Tc 反応系 | 13 |
| 4.3 計算時間比較 | 13 |
| 5. 逆反応速度を求めるための計算 | 20 |
| 5.1 目 的 | 20 |
| 5.2 計 算 式 | 20 |
| 5.3 計算手順と計算結果 | 22 |
| 5.4 逆反応定数のテーブル | 23 |
| 6. おわりに | 27 |
| 参考文献 | 27 |

Contents

| | |
|---|----|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Partial Equilibrium Mathematical Model for Chemical Reactions .. | 2 |
| 2.1 Partial Equilibrium Model for Chemical Reactions | 2 |
| 2.2 Kinetic Model with Rate Equations | 2 |
| 2.3 Equilibrium Model with Equilibrium Equations | 4 |
| 3. Application to the Reactions of Actinide Elements in Aqueous Nitric Acid Solution. | 7 |
| 3.1 Chemical Reactions | 7 |
| 3.2 Treatment by Partial Equilibrium Reaction Model | 8 |
| 3.3 Special Treatment on Numerical Calculation | 10 |
| 4. Results of Numerical Calculation | 13 |
| 4.1 U - Pu - Np Reactions | 13 |
| 4.2 U - Pu - Tc Reactions | 13 |
| 4.3 Comparison of Computational Speeds | 13 |
| 5. Calculation for Inverse Reaction Rate Constants | 20 |
| 5.1 Purpose of Calculation | 20 |
| 5.2 Numerical Method | 20 |
| 5.3 Numerical Procedure and Computed Results | 22 |
| 5.4 Table for Inverse Reaction Rate Constants | 23 |
| 6. Concluding Remarks | 27 |
| References | 27 |

1. はじめに

再処理抽出工程 (Purex) における U、Pu、Np、Tc 等の硝酸水溶液中の化学反応系における化学種モル濃度の変化を数値シミュレーションする問題を取り上げる。これらの化学反応を含む流体モデルにおいては、物質移動や分配平衡に達するまでの時間に較べて化学反応では時定数が 3~5 桁小さくなり、いわゆる硬直 (stiff) な計算システムになることが知られている。従来どおり動的に解くと Δt を非常に小さくとる必要があり計算時間がかかり過ぎたり、安定して解が出ないなどの問題がある。近年、 Δt を大きくする目的で、速い反応を平衡論的に取扱う「部分平衡論的モデル」が提唱され^[1]、エンジン燃焼の分野で良い結果を得ている^[2]。今回、この部分平衡論的モデルをアクチニド元素の硝酸溶液中の化学反応に適用することを試みた。ここでは、その数学モデルに重点をおいて述べると共に計算結果も合わせて示す。

Purex 工程の化学反応は、従来から、多くの研究者の実験の積み重ねによって開発された反応速度式、分数式や多項式の形をしている、を用いて動的に解かれてきたが^[3, 4]、 Δt が 10^{-6} 分以下と小さくなり対応策を検討していた。Purex 工程のシミュレーションのために、既に EXTRA コードが開発されている^[3]。また、特に化学反応計算の取扱いを解明する目的で REACT コードが開発されている^[4]。ここでの目的は、REACT コードに「平衡論的」モデルを追加し、アクチニド元素の硝酸溶液中の化学反応を部分平衡論的に取り扱えるようにし、その適応性を調査することである。

従来、U-Pu-Np 反応系と U-Pu-Tc 反応系は別々の REACT コードで計算されてきたが、今回はこれらを合わせた統合版 REACTHY コードを開発し、全部で 40 の化学反応式を取扱いの対象とした。反応速度の大きい或いは Δt が 1 秒程度なら化学平衡が成立するとみなせる 4 化学反応式を平衡論的に、残る反応式を従来どおり動的に解くことによって計算結果と計算速度を比較した。すなわち、U-Pu-Np 反応系は 30 式から成り、この内平衡論的取扱いを 4 式 (順反応、逆反応の一本化によって実際に平衡論的に取扱われるのは 3 式) に対して実施した。残る 10 式は、U-Pu-Tc 反応系でこの内 1 式を平衡論的に取扱った。しかし、ここでは、大半の反応速度定数を 0 とおくことによって、化学反応式を 10 個程度に絞り込んで比較的簡単な系に対して計算している。

一般の流体計算では、化学反応は、対象とする反応系に含まれる多くの素反応過程 (化学反応式にあたる) について化学種の組成の変化を計算する素反応モデルか、複雑な反応機構を 1 つの代表的な反応式 (経験式) で表し一括して計算する総括反応モデルかによって動的に解くことになされている^[5]。筆者らの平衡論的モデルは、速い反応を反応速度式ではなく素反応モデルの取扱いに戻し、それを平衡論的に解こうとするものである。

従来、反応速度式による動的モデルでは速い反応は左から右に進む順反応として一括して取扱われている。逆反応については考慮されていなかったため、逆反応速度定数は未知である。一方、平衡論的モデルは順反応と逆反応の平衡を仮定したものであるため、計算上、平衡定数 (順反応速度定数 k_{fz} と逆反応速度定数 k_{bz} の比) が必要となる。

平衡論モデルにおいて、順反応速度定数は反応速度式で用いられている $\kappa_{r,z}$ を用いればよいが、逆反応速度定数 $\kappa_{b,z}$ は、 $\kappa_{r,z}$ に較べて非常に小さいものであるが、何らかの適切な値を求める必要がある。しかし、アクチニド系化学反応においては未知の値である。そこで、 $\kappa_{b,z}$ を求めるための計算モデルも試作した。

ここでの部分平衡論的数学モデルによって、結果的に Δt は 1 秒程度に減少し、計算時間は確かに激減した。計算結果は逆反応定数 $\kappa_{b,z}$ を適切に選べば動的計算とよい一致を見ることもわかった。しかし、最適な $\kappa_{b,z}$ は反応系（初期の化学種モル濃度）によって異なるものとなった。さらなる逆反応定数の考察とモデルの改良が必要となる。

第 2 章では、部分平衡論的数学モデルについて示し、3 章では、それを実際にアクチニド元素の硝酸水溶液系化学反応へ適用した場合の数学モデルを示す。4 章では、U (IV) による還元、HAN (NH_3OH^+) による還元に対する計算結果を示す。5 章では、逆反応速度定数 $\kappa_{b,z}$ を求める問題について記述する。

2. 部分平衡論的数学モデル

2.1 部分平衡論的モデル^[1, 2]

k を化学種番号、 z 、 s を化学反応式の番号、 n を時間刻み、 a_{kz} を順反応の化学量論係数、 b_{kz} を逆反応の化学量論係数、 ω_z を平衡論的モデルにおける反応速度、 v_s を動的モデルにおける反応速度、 $[x_k]$ を化学種 k のモル濃度とする。

化学種 k の保存式は次式で与えられる。

$$d[x_k]/dt = \sum_z \omega_z (b_{kz} - a_{kz}) + \sum_s v_s (b_{ks} - a_{ks}) \quad (2.1-1)$$

(平衡論的計算) (動的計算)

v_s は反応速度式から従来どおり計算される (2.2 節)。 ω_z は Newton/Raphson 反復法の解として得られる (2.3 節)。計算は次式によって進められる。

$$x(t^{n+1}) = x(t^n) + \Delta x_e + \Delta x_d \quad (2.1-2)$$

(平衡論的計算による増分) (動的計算による増分)

ここで、 $x = ([x_1], [x_2], \dots, [x_k])^T$ 。

2.2 動的モデル^[1, 2]

(1) Δx_e の導出

着目している反応が $s = 1, 2, \dots, S$ の S 個の反応式で与えられたとする。

$$\sum_k a_{ks} [x_k] \rightarrow \sum_k b_{ks} [x_k] \quad (2.2-1)$$

平衡論モデルにおいて、順反応速度定数は反応速度式で用いられている $\kappa_{r,z}$ を用いればよいが、逆反応速度定数 $\kappa_{b,z}$ は、 $\kappa_{r,z}$ に較べて非常に小さいものであるが、何らかの適切な値を求める必要がある。しかし、アクチニド系化学反応においては未知の値である。そこで、 $\kappa_{b,z}$ を求めるための計算モデルも試作した。

ここでの部分平衡論的数学モデルによって、結果的に Δt は 1 秒程度に減少し、計算時間は確かに激減した。計算結果は逆反応定数 $\kappa_{b,z}$ を適切に選べば動的計算とよい一致を見ることもわかった。しかし、最適な $\kappa_{b,z}$ は反応系（初期の化学種モル濃度）によって異なるものとなった。さらなる逆反応定数の考察とモデルの改良が必要となろう。

第 2 章では、部分平衡論的数学モデルについて示し、3 章では、それを実際にアクチニド元素の硝酸水溶液系化学反応へ適用した場合の数学モデルを示す。4 章では、U (IV) による還元、HAN (NH_3OH^+) による還元に対する計算結果を示す。5 章では、逆反応速度定数 $\kappa_{b,z}$ を求める問題について記述する。

2. 部分平衡論的数学モデル

2.1 部分平衡論的モデル^[1, 2]

k を化学種番号、 z, s を化学反応式の番号、 n を時間刻み、 a_{kz} を順反応の化学量論係数、 b_{kz} を逆反応の化学量論係数、 ω_z を平衡論的モデルにおける反応速度、 v_s を動的モデルにおける反応速度、 $[x_k]$ を化学種 k のモル濃度とする。

化学種 k の保存式は次式で与えられる。

$$d[x_k]/dt = \sum_z \omega_z (b_{kz} - a_{kz}) + \sum_s v_s (b_{ks} - a_{ks}) \quad (2.1-1)$$

(平衡論的計算) (動的計算)

v_s は反応速度式から従来どおり計算される (2.2 節)。 ω_z は Newton/Raphson 反復法の解として得られる (2.3 節)。計算は次式によって進められる。

$$x(t^{n+1}) = x(t^n) + \Delta x_e + \Delta x_d \quad (2.1-2)$$

(平衡論的計算による増分) (動的計算による増分)

ここで、 $x = ([x_1], [x_2], \dots, [x_k])^T$ 。

2.2 動的モデル^[1, 2]

(1) Δx_e の導出

着目している反応が $s = 1, 2, \dots, S$ の S 個の反応式で与えられたとする。

$$\sum_k a_{ks} [x_k] \rightarrow \sum_k b_{ks} [x_k] \quad (2.2-1)$$

κ_{fs} を順反応速度定数、 ϕ_s を濃度依存項とすると、反応速度 v_s は次式で表される。

$$v_s = \kappa_{fs} \phi_s \quad (2.2-2)$$

ϕ_s は、一般流体コードの素反応モデルの取扱いでは

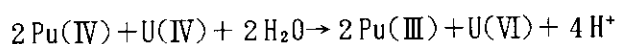
$$\phi_s = \prod_k [X_k]^{a_{ks}} \quad (2.2-3)$$

逆反応速度定数 $\kappa_{bs} \neq 0$ とし、(2.2-1)式での逆反応(\leftarrow)も考慮に入れて

$$v_s = v_{fs} - v_{bs} = \kappa_{fs} \prod_k [X_k]^{a_{ks}} - \kappa_{bs} \prod_k [X_k]^{b_{ks}} \quad (2.2-4)$$

REACTやEXTRAコードの取扱いでは、 ϕ_s はいわゆる反応速度式として与えられている。つまり $\kappa_{bs} = 0$ で ϕ_s が式(2.2-3)ではなく、その代わり逆反応も考慮されたものとなっている。例えば、右辺に来る化学種モル濃度が分数式の分母に現れたりする^[4]。

例えば、次の化学反応式に対して



素反応モデルでは

$$-d[\text{Pu(IV)}]/dt = 2 \{ \kappa_{f1} [\text{Pu(IV)}]^2 [\text{U(IV)}] - \kappa_{b1} [\text{Pu(III)}]^2 [\text{U(VI)}] [\text{H}^+]^4 \}.$$

反応速度式を使用すると次式となる^[4]。

$$-d[\text{Pu(IV)}]/dt = \kappa_{f1} [\text{Pu(IV)}] [\text{U(IV)}] / ([\text{H}^+] + 0.005)^2$$

結局、素反応モデル系では

$$\begin{aligned} d[X_k]/dt &= \sum_s (b_{ks} - a_{ks}) (v_{fs} - v_{bs}) \\ &= \sum_s (b_{ks} - a_{ks}) \{ \kappa_{fs} \prod_k [X_k]^{a_{ks}} - \kappa_{bs} \prod_k [X_k]^{b_{ks}} \} \end{aligned} \quad (2.2-5)$$

反応速度式系では、

$$d[X_k]/dt = \sum_s (b_{ks} - a_{ks}) \kappa_{fs} \phi_s \quad (2.2-6)$$

ϕ_s は化学種モル濃度を変数とした多項式や分数式で表されている(3.2節参照)。

(2) $[X_k]$ の計算法^[3]

反応速度式を用いて動的に計算する場合について示す。

$f_k(\mathbf{x}) = d[X_k]/dt$, $\mathbf{x} = ([X_1], [X_2], \dots, [X_K])^T$ とおくと、

$$f_k(\mathbf{x}) = \sum_s (b_{ks} - a_{ks}) \kappa_{fs} \phi_s, \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (2.2-7)$$

$\mathbf{F} = (f_1, f_2, \dots, f_K)^T$ とおく。 $d\mathbf{x}/dt = \mathbf{F}$ をヤコビアン行列

$$\mathbf{J} = (j_{ij}), \quad j_{ij} = \partial f_i / \partial [X_j], \quad i, j = 1, 2, \dots, K \quad (2.2-8)$$

を用いて次のように時間積分する：

$$\begin{aligned} (x^{n+1} - x^n) / \Delta t &= F(x^{n+1}) \\ &= F(x^n) + J^n(x^{n+1} - x^n) \end{aligned}$$

n は時間ステップに関するインデックスである。上式を x^{n+1} について解けば (Posing法)

$$x^{n+1} = x^n + \Delta t(I - \Delta t J^n)^{-1} F(x^n) \quad (2.2-9)$$

ここで I は単位行列を表す。

滑らかに収束させるために、

$$(x^{n+1} - x^n) / \Delta t = \{F(x^{n+1}) + F(x^n)\} / 2$$

とおけば (修正Posing法)

$$x^{n+1} = x^n + \Delta t(I - 0.5\Delta t J^n)^{-1} F(x^n) \quad (2.2-10)$$

時間積分は、この他に Runge/Kutta法など試してみたが式 (2.2-10) を用いて計算するのが最良であった^[3]。化学式種の数が高々20だから、逆転すべき行列の次数も20となる。ゼロの多い行列なので直接法でも容易に計算できる。

2.3 平衡論的モデル^[1]

(1) 基礎式

式 (2.1-1) の ω_s を求めることが課題である。式 (2.2-5) と同様に

$$\begin{aligned} d[X_k]/dt &= \sum_s (b_{ks} - a_{ks})(v_{fs} - v_{bs}) \\ &= \sum_s (b_{ks} - a_{ks}) \{ \kappa_{fs} \prod_k [X_k]^{a_{ks}} - \kappa_{bs} \prod_k [X_k]^{b_{ks}} \} \quad (2.3-1) \end{aligned}$$

平衡反応では、各々の化学式に $d[X_k]/dt = 0$ を仮定する。その結果

$$\kappa_{fs} \prod_k [X_k]^{a_{ks}} = \kappa_{bs} \prod_k [X_k]^{b_{ks}} \quad (2.3-2)$$

平衡定数 $\kappa_{cs} = \kappa_{fs} / \kappa_{bs}$ を考慮すれば

$$\kappa_{cs} = \kappa_{fs} / \kappa_{bs} = \prod_k [X_k]^{b_{ks} - a_{ks}} \quad (2.3-3)$$

$\omega_s = 0$ であるが、 ω_s を求めるために、便宜上 $\omega_s \neq 0$ とし、次式を仮定する。

$$d[X_k]/dt = \sum_s (b_{ks} - a_{ks}) \omega_s$$

n を時刻 t_n に関するインデックスとすれば、

$$([X_k]^{n+1} - [X_k]^n) / \Delta t = \sum_s (b_{ks} - a_{ks}) \omega_s^{n+1} \quad (2.3-4)$$

時刻 Δt 内で、式 (2.3-3) を Newton/Raphson の反復法で解く。

mを反復計算のインデックスすれば、

$$[X_k]^{m+1} = [X_k]^m + \sum_s (b_{ks} - a_{ks})(\delta \omega_s^{m+1}) \quad (2.3-5)$$

ここで、時間 t_{n+1} の初期値 ($M=0$) は $[X_k]^0 = [X_k]^n$.

また、 $[X_k]$, $k=1, 2, \dots, K$ は、 ω_s , $s=1, 2, \dots, Z$ の関数であるとして取扱う。

反復計算の目的関数として $x = ([x_1], [x_2], \dots, [x_k])^T$ の関数 $G_s(x)$ を次のように決める。

$$G_s(x) = \kappa_{cs} \prod_k [X_k]^{a_{ks} - b_{ks}} \quad (2.3-6)$$

式 (2.3-3) から $G_s(x) = 1$ となればよい。このため

$$\begin{aligned} F_s(x) &= G_s(x)^{-p_s} - 1 \\ &= (\kappa_{cs} \prod_k [X_k]^{a_{ks} - b_{ks}})^{-p_s} - 1, \quad s=1, 2, \dots, Z \end{aligned} \quad (2.3-7)$$

とおき、 κ_{cs} を定数と考え、 $F_s(x) = 0$

を解き ω_s を求める。

(2) p_s の選び方⁽¹⁾

p_s は収束を安定させるためのパラメータで、各 s (化学式) に対して、最も ω_s に影響され易い $[X_k]^{a_{ks} - b_{ks}}$ の値を持つ k (化学種) を求め、

$$p_s = 1 / (b_{ks} - a_{ks}) \quad (2.3-8)$$

とする。具体的には、微係数の相対変化量

$$\{ \partial ([X_k]^{a_{ks} - b_{ks}}) / \partial \omega_s \} / [X_k]^{b_{ks} - a_{ks}}$$

が最大となる k を選ぶ。後の議論から (式 (2.3-13) による)

$$(b_{ks} - a_{ks})^2 / [X_k]$$

を最大にする k を選び、式 (2.3-8) から p_s を求めるとよい。 p_s の値は反復するごとに変わるようなものではなく (p_s が変化すると Newton/Raphson法が成り立たなくなる) 定性的に見て適当な値を選ぶ。ここで $-1 \leq p_s \leq 1$ ($p_s \neq 0$)。

(3) Newton/Raphson法

時間 t_{n+1} における Newton/Raphson法では、初期値 $x^0 = x^n$ とおき、 $m=0, 1, 2, \dots$ と順に次の式を計算する。収束時の値が x^{n+1} である。

$$\begin{aligned} \omega_s^{m+1} &= \omega_s^m - F_s(x^m) / \text{Jacobian} \{ F_s(x^m) \} \\ \omega_s^{m+1} - \omega_s^m &= (\delta \omega_s)^{m+1} \text{とおけば} \\ (\delta \omega_s)^{m+1} &= -F_s(x^m) / \text{Jacobian} \{ F_s(x^m) \} \end{aligned} \quad (2.3-9)$$

結果的に $\omega_s^{m+1} = \sum_{k=1, \dots, m+1} (\delta \omega_s^k)$

以上の議論から $(\delta \omega_s)^{m+1}$ を求めるためには次の連立方程式を解く。

$$\begin{bmatrix} \partial F_1 / \partial \omega_1 & \partial F_1 / \partial \omega_2 & \cdot & \cdot & \partial F_1 / \partial \omega_z \\ \partial F_2 / \partial \omega_1 & \partial F_2 / \partial \omega_2 & \cdot & \cdot & \partial F_2 / \partial \omega_z \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \partial F_z / \partial \omega_1 & \partial F_z / \partial \omega_2 & \cdot & \cdot & \partial F_z / \partial \omega_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta \omega_1 \\ \delta \omega_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \delta \omega_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ F_z \end{bmatrix} \quad (2.3-10)$$

(4) $\partial F_i / \partial \omega_j$ の導出方法

式 (2.3-7) を ω_j で微分する (以下 $p \leftarrow p_s$ とおく)。

$$\begin{aligned} \partial F_i / \partial \omega_j &= -p (G_i^{-p} / G_i) (\partial G_i / \partial \omega_j) \\ &= -p (G_i^{-p} / G_i) \kappa_{cs} \partial (\Pi_k [X_k]^{a_{ki} - b_{ki}}) / \partial \omega_j \end{aligned} \quad (2.3-11)$$

一方、

$$\begin{aligned} \partial (\Pi_k [X_k]^{a_{ki} - b_{ki}}) / \partial \omega_j &= \sum_h \{ \Pi_{k \neq h} [X_k]^{a_{ki} - b_{ki}} \cdot \partial ([X_h]^{a_{hi} - b_{hi}}) / \partial \omega_j \} \\ &= - \sum_h \{ \Pi_{k \neq h} [X_k]^{a_{ki} - b_{ki}} (b_{hi} - a_{hi}) \cdot [X_h]^{a_{hi} - b_{hi}} / [X_h] \cdot \partial [X_h] / \partial \omega_j \} \end{aligned}$$

式 (2.3-5) より

$$\begin{aligned} \partial [X_k] / \partial \omega_j &= (b_{ki} - a_{ki}) \text{ であることを利用すると} \\ \partial (\Pi_k [X_k]^{a_{ki} - b_{ki}}) / \partial \omega_j &= - \Pi_k [X_k]^{a_{ki} - b_{ki}} \sum_h \{ (b_{hi} - a_{hi}) (b_{hi} - a_{hi}) \\ &\quad / [X_h] \} \end{aligned} \quad (2.3-12)$$

式 (2.3-12) を式 (2.3-11) に代入すると、

$$\begin{aligned} \partial F_i / \partial \omega_j &= p (G_i^{-p} / G_i) \kappa_{cs} \Pi_k [X_k]^{a_{ki} - b_{ki}} \cdot \sum_h \{ (b_{hi} - a_{hi}) \\ &\quad (b_{hi} - a_{hi}) / [X_h] \} \end{aligned}$$

下線部分は G_i に等しいから次式となる。

$$\partial F_i / \partial \omega_j = p G_i^{-p} \sum_k \{ (b_{ki} - a_{ki}) (b_{ki} - a_{hi}) / [X_k] \} \quad (2.3-13)$$

計算の便利のために

$$\begin{aligned} \partial F_i / \partial \omega_j &= p G_i^{-p} A_{ij} \\ A_{ij} &= \sum_k (b_{ki} - a_{ki}) (b_{kj} - a_{hj}) / [X_k] \end{aligned} \quad (2.3-14)$$

(5) モル濃度が負にならないための $\delta \omega_j$ の調整

式 (2.3-5) の左辺を正の数に保つためには次の式が成り立つ必要がある。

$$[X_k]^m + \sum_s (b_{ks} - a_{ks}) (\delta \omega_s)^{m+1} > 0$$

$a_{k_s} > b_{k_s}$ のとき、十分条件として

$$\forall k \quad (\delta \omega_s^{m+1}) < [x_k]^m / (a_{k_s} - b_{k_s}) \text{ より}$$

$$(\delta \omega_s^{m+1}) < \min \{ [x_k]^m / (a_{k_s} - b_{k_s}) \} \quad (= \delta \omega_s^{max} \text{ とおく}) \quad (2.3-15)$$

$$(\delta \omega_s^{m+1}) \geq \delta \omega_s^{max} \text{ のときは}$$

$$(\delta \omega_s^{m+1}) = 0.9 \delta \omega_s^{max} \text{ とおく。} \quad (2.3-16)$$

$a_{k_s} \leq b_{k_s}$ のとき

$$\forall k \quad (\delta \omega_s^{m+1}) > [x_k]^m / (a_{k_s} - b_{k_s}) \text{ より}$$

$$(\delta \omega_s^{m+1}) < \max \{ [x_k]^m / (a_{k_s} - b_{k_s}) \} \quad (= \delta \omega_s^{min} \text{ とおく}) \quad (2.3-17)$$

$$(\delta \omega_s^{m+1}) \leq \omega_s^{min} \text{ のときは}$$

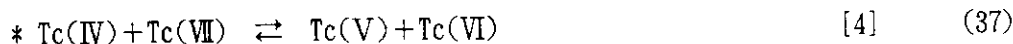
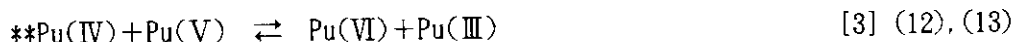
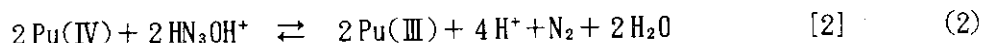
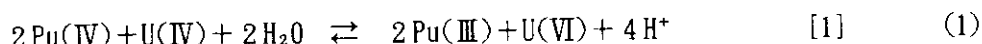
$$(\delta \omega_s^{m+1}) = 0.9 \delta \omega_s^{min} \text{ とおく。} \quad (2.3-18)$$

3. アクチニド元素の硝酸水溶液系化学反応への適用

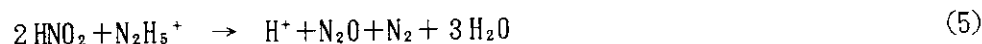
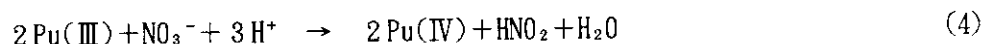
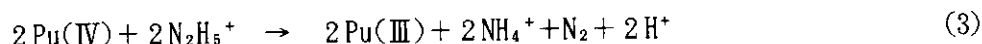
3.1 化学反応式

U、Pu、Np、Tc等の硝酸水溶液中での40種の化学反応を取扱う。ここでは、反応速度の速い反応、動的計算では反応速度式が分数式でその分母が小さくなり過ぎて時間刻みが小さくなる、などの反応を平衡論的に取扱うことにした。この結果U-Pu-Np系反応式3種（1式は順反応と逆反応の一本化によるもの）とU-Pu-Tc系化学反応式1種に平衡論的計算モデルを採用した。残る35の化学反応式は従来の反応速度式を用いて従来の方法^[2, 3]で動的に計算する。

まず、平衡論的に取扱う4つの化学反応式を以下に示す。



従来どおり動的に取扱われる化学反応式は次の12種である。



$a_{ks} > b_{ks}$ のとき、十分条件として

$$\forall k \quad (\delta \omega_s^{m+1}) < [x_k]^m / (a_{ks} - b_{ks}) \text{ より}$$

$$(\delta \omega_s^{m+1}) < \min \{ [x_k]^m / (a_{ks} - b_{ks}) \} \quad (= \delta \omega_s^{max} \text{ とおく}) \quad (2.3-15)$$

$$(\delta \omega_s^{m+1}) \geq \delta \omega_s^{max} \text{ のときは}$$

$$(\delta \omega_s^{m+1}) = 0.9 \delta \omega_s^{max} \text{ とおく。} \quad (2.3-16)$$

$a_{ks} \leq b_{ks}$ のとき

$$\forall k \quad (\delta \omega_s^{m+1}) > [x_k]^m / (a_{ks} - b_{ks}) \text{ より}$$

$$(\delta \omega_s^{m+1}) < \max \{ [x_k]^m / (a_{ks} - b_{ks}) \} \quad (= \delta \omega_s^{min} \text{ とおく}) \quad (2.3-17)$$

$$(\delta \omega_s^{m+1}) \leq \omega_s^{min} \text{ のときは}$$

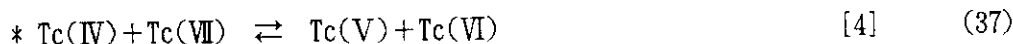
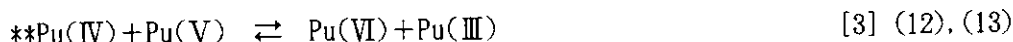
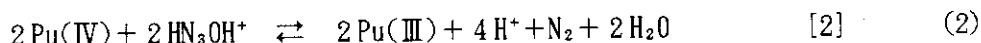
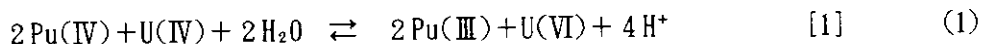
$$(\delta \omega_s^{m+1}) = 0.9 \delta \omega_s^{min} \text{ とおく。} \quad (2.3-18)$$

3. アクチニド元素の硝酸水溶液系化学反応への適用

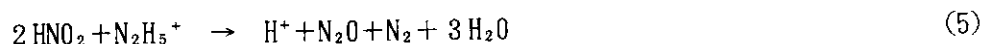
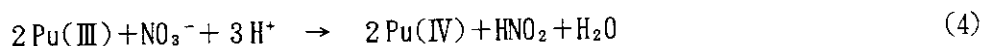
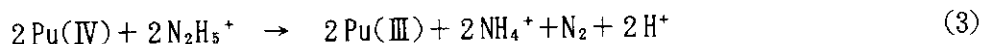
3.1 化学反応式

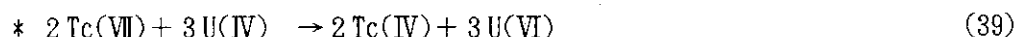
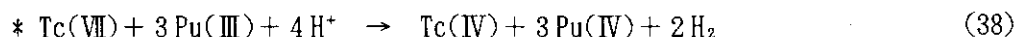
U、Pu、Np、Tc等の硝酸水溶液中での40種の化学反応を取扱う。ここでは、反応速度の速い反応、動的計算では反応速度式が分数式でその分母が小さくなり過ぎて時間刻みが小さくなる、などの反応を平衡論的に取扱うことにした。この結果U-Pu-Np系反応式3種（1式は順反応と逆反応の一本化によるもの）とU-Pu-Tc系化学反応式1種に平衡論的計算モデルを採用した。残る35の化学反応式は従来の反応速度式を用いて従来の方法^[2, 3]で動的に計算する。

まず、平衡論的に取扱う4つの化学反応式を以下に示す。



従来どおり動的に取扱われる化学反応式は次の12種である。





()内は化学式の番号、(6)~(30)については文献[3]を参照。*はU-Pu-Tc系反応を示す。**は従来別々に取扱われていたものを平衡反応として一体化した。[]は平衡反応として取り扱った場合の番号。

3.2 部分平衡論的取扱い

(1) 平衡論的モデル

前節の化学反応式の番号をつけ代えて、 $s = 1, 2, 3, 4$ を平衡論による化学式の番号とする。まず反応速度定数(入力データ)を用いて平衡定数 $\kappa_{cs} = \kappa_{fs} / \kappa_{bs}$ 、 $s = 1, 2, 3, 4$ を計算する。式(2.3-5)から、解くべき $(m+1)$ -反復時のモル濃度計算の反復式は

$$\begin{aligned} [\text{Pu(III)}]^{m+1} &= [\text{Pu(III)}]^m + 2 \delta \omega_1^{m+1} + 2 \delta \omega_2^{m+1} + 2 \delta \omega_3^{m+1} \\ [\text{Pu(IV)}]^{m+1} &= [\text{Pu(IV)}]^m - 2 \delta \omega_1^{m+1} - 2 \delta \omega_2^{m+1} - 2 \delta \omega_3^{m+1} \\ [\text{Pu(V)}]^{m+1} &= [\text{Pu(V)}]^m - \delta \omega_3^{m+1} \\ [\text{Pu(VI)}]^{m+1} &= [\text{Pu(VI)}]^m + \delta \omega_3^{m+1} \\ [\text{U(IV)}]^{m+1} &= [\text{U(IV)}]^m - \delta \omega_1^{m+1} \\ [\text{U(VI)}]^{m+1} &= [\text{U(VI)}]^m + \delta \omega_1^{m+1} \\ [\text{NH}_3\text{OH}^+]^{m+1} &= [\text{NH}_3\text{OH}^+]^m - 2 \delta \omega_2^{m+1} \\ [\text{H}^+]^{m+1} &= [\text{H}^+]^m + 4 \delta \omega_1^{m+1} + 4 \delta \omega_2^{m+1} \\ [\text{Tc(IV)}]^{m+1} &= [\text{Tc(IV)}]^m - \delta \omega_4^{m+1} \\ [\text{Tc(V)}]^{m+1} &= [\text{Tc(V)}]^m + \delta \omega_4^{m+1} \\ [\text{Tc(VI)}]^{m+1} &= [\text{Tc(VI)}]^m + \delta \omega_4^{m+1} \\ [\text{Tc(VII)}]^{m+1} &= [\text{Tc(VII)}]^m - \delta \omega_4^{m+1} \end{aligned} \quad (3.2-1)$$

式(2.3-8)の $p_s = (b_{ks} - a_{ks})^{-1}$ の決め方については、(1)、(2)の化学式のPu(IV)が系を支配する重要な化学種であることと3.3節の結果を考慮して全ての s について

$$p_s = -1/2 \quad \text{とした。} \quad (3.2-2)$$

また、平衡定数を使用して式(2.3-6)の G_s を以下のように求める。

$$\begin{aligned} G_1 &= \kappa_{c1} [\text{Pu(IV)}]^2 [\text{U(IV)}] / \{ [\text{Pu(III)}]^2 [\text{U(VI)}] [\text{H}^+]^4 \} \\ G_2 &= \kappa_{c2} [\text{Pu(IV)}]^2 [\text{NH}_3\text{OH}^+]^2 / \{ [\text{Pu(III)}]^2 [\text{H}^+]^4 \} \\ G_3 &= \kappa_{c3} [\text{Pu(V)}] [\text{Pu(IV)}] / \{ [\text{Pu(III)}] [\text{Pu(VI)}] \} \\ G_4 &= \kappa_{c4} [\text{Tc(IV)}] [\text{Tc(VII)}] / \{ [\text{Tc(V)}] [\text{Tc(VI)}] \} \end{aligned} \quad (3.2-3)$$

式 (2.3-14) の行列 A_{ij} は、

$$\begin{aligned}
 A_{11} &= (-2)^2/[Pu(IV)] + (-1)^2/[U(IV)] + 2^2/[Pu(III)] + 1^2/[U(VI)] + 4^2/[H^+] \\
 A_{12} &= (-2)^2/[Pu(IV)] + 2^2/[Pu(III)] + 4^2/[H^+] \\
 A_{13} &= (-2)(-1)/[Pu(IV)] + 2 \cdot 1/[Pu(III)] \\
 A_{21} &= (-2)^2/[Pu(IV)] + 2^2/[Pu(III)] + 4^2/[H^+] \\
 A_{22} &= (-2)^2/[Pu(IV)] + (-2)^2[NH_3OH^+] + 2^2/[Pu(III)] + 4^2/[H^+] \\
 A_{23} &= (-2)(-1)/[Pu(IV)] + 2 \cdot 1/[Pu(III)] \\
 A_{31} &= (-1)(-2)/[Pu(IV)] + 1 \cdot 2/[Pu(III)] \\
 A_{32} &= (-1)(-2)/[Pu(IV)] + 1 \cdot 2/[Pu(III)] \\
 A_{33} &= (-1)^2/[Pu(IV)] + (-1)^2/[Pu(V)] + 1^2/[Pu(VI)] + 1^2/[Pu(III)] \\
 A_{44} &= (-1)^2/[Tc(IV)] + (-1)^2/[Tc(VII)] + 1^2/[Tc(V)] + 1^2/[Tc(VI)] \\
 \text{この他の } A_{ij} &= 0
 \end{aligned} \tag{3.2-4}$$

$p = -1/2$ とおいて、式 (2.3-14) を利用し、 $\partial F_i / \partial \omega_j = p G_i^{-p} A_{ij}$ ($i, j = 1, 2, 3, 4$) によって Jacobian 行列要素を得る。式 (2.3-10) を解くことによって $\delta \omega_j^{m+1}$ を求める。

化学種モル濃度の値が負にならないように式 (2.3-15) ~ (2.3-18) の議論に基づいて

$$0.9 \delta \omega_j^{min} \leq \delta \omega_j^{m+1} \leq 0.9 \delta \omega_j^{max} \tag{3.2-5}$$

となるように $\delta \omega_j^{m+1}$ を修正する。

反復式の収束条件は

$$|G_i - 1| < \varepsilon \quad \varepsilon = 0.01 \tag{3.2-6}$$

(2) 動的モデル

考慮されている化学反応に係わる化学種は17個あり、次のように番号づけられている。

$$\begin{aligned}
 x_1 &= [Pu(VI)], \quad x_2 = [Pu(V)], \quad x_3 = [Pu(IV)], \quad x_4 = [Pu(III)], \quad x_5 = [H^+] \\
 x_6 &= [HNO_2], \quad x_7 = [Np(VI)], \quad x_8 = [Np(V)], \quad x_9 = [Np(IV)], \quad x_{10} = [U(VI)] \\
 x_{11} &= [U(IV)], \quad x_{12} = [HAN](=NH_3OH^+), \quad x_{13} = [N_2H_5^+], \quad x_{14} = [Tc(VII)] \\
 x_{15} &= [Tc(VI)], \quad x_{16} = [Tc(V)], \quad x_{17} = [Tc(IV)]
 \end{aligned}$$

反応速度 v_s (s は化学反応式の番号)、を計算するための反応速度式については、U-Pu-Np 反応系 ($s = 1 \sim 30$) は文献 [3] を参照、U-Np-Tc 反応系 ($s = 31 \sim 40$) については

$$\begin{aligned}
 v_{31} &= \kappa_{31}[x_{14}][x_{13}], & v_{32} &= \kappa_{32}[x_{15}][x_{13}], & v_{33} &= \kappa_{33}[x_{16}][x_{13}], \\
 v_{34} &= \kappa_{34}[x_{17}], & v_{35} &= \kappa_{35}[x_{16}], & v_{36} &= \kappa_{36}[x_{15}], \\
 v_{37} &= \kappa_{37}[x_{14}][x_{17}], & v_{38} &= \kappa_{38}[x_{14}][x_5]^4[x_4], & v_{39} &= \kappa_{39}[x_{14}][x_{11}], \\
 v_{40} &= \kappa_{40}[x_{14}][x_{12}].
 \end{aligned}$$

式 (2.1-1) の動的計算部分を利用して

$$d[x_k]/dt = \sum_s v_s (b_{ks} - a_{ks}) \quad (3.2-7)$$

式 (2.2-6)、(2.2-7) の議論から

$$f_k([x_1], [x_2], \dots, [x_k]) = \sum_s (b_{ks} - a_{ks}) v_s, \quad k=1, 2, \dots, k$$

とおき $d[x_k]/dt = f_k([x_1], [x_2], \dots, [x_k])$ を修正 Posing 法 式 (2.2-10) を用いて解く。

(3) 部分平衡モデル

n -時刻から $(n+1)$ -時刻の化学種モル濃度は式 (2.1-2) で示したとおり次式で計算される。

$$x(t^{n+1}) = x(t^n) + \underbrace{\Delta x}_{(\text{平衡論的計算による増分})} + \underbrace{\Delta x_d}_{(\text{動的計算による増分})}$$

ここで、 $x = ([x_1], [x_2], \dots, [x_k])^T$

3.3 数値計算上の留意点

(1) モル濃度がゼロに近い場合の処理

式 (3.2-3) を用いて G_s 、 $s=1, 2, 3, 4$ を計算する場合に分母にくる化学種モル濃度がゼロに近いと G_s が極めて大きくなり Newton/Raphson 法は収束しない。そこで、モル濃度が 10^{-9} よりも小さいときは 10^{-9} とおいて計算を進めた。このゼロ設定は $\theta \omega_s$ を求める過程で式 (3.2-3) の計算のみに適用するもので、濃度そのものをゼロにおくわけではない。従ってマスバランスなどが狂うことはない。

(2) 式 (2.3-7) の p_s の決め方

2.3 節の議論により p_s は $(b_{ks} - a_{ks})^2 / [x_k]$ の絶対値が最大となる k, s に対して

$$p_s = 1 / (b_{ks} - a_{ks})$$

とおく。

アクチニド元素の硝酸水溶液内の反応に適用すると、各 k, s に対する $(b_{ks} - a_{ks})^2 / [x_k]$ の値は Table 3.1-1 のように計算される。U (IV) による還元 ($s=1$) および HAN (=NH₃OH⁺) による還元 ($s=2$) において Pu (IV) が急激に減少することを考慮し、

$$a_{ks} = 2, \quad b_{ks} = 0$$

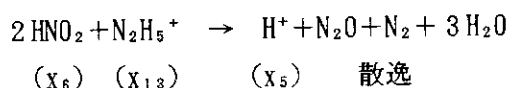
から $p_s = -1/2$ を得る。

Table 3.1-1 $(b_{ks} - a_{ks})^2 / [x_k]$ の値

| k/s | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | | | $1^2 / [\text{Pu(IV)}]$ | |
| 2 | | | $(-1)^2 / [\text{Pu(V)}]$ | |
| 3 | $(-2)^2 / [\text{Pu(IV)}]$ | $(-2)^2 / [\text{Pu(IV)}]$ | $(-1)^2 / [\text{Pu(IV)}]$ | |
| 4 | $2^2 / [\text{Pu(III)}]$ | $2^2 / [\text{Pu(III)}]$ | $1^2 / [\text{Pu(III)}]$ | |
| 5 | $4^2 / [\text{H}^+]$ | $4^2 / [\text{H}^+]$ | | |
| 10 | $(-1)^2 / [\text{U(IV)}]$ | | | |
| 11 | $1^2 / [\text{U(VI)}]$ | | | |
| 12 | | $(-2)^2 / [\text{HAN}]$ | | |
| 14 | | | | $(-1)^2 / [\text{Tc(VI)}]$ |
| 15 | | | | $1^2 / [\text{Tc(VI)}]$ |
| 16 | | | | $1^2 / [\text{Tc(V)}]$ |
| 17 | | | | $(-1)^2 / [\text{Tc(IV)}]$ |

(3) 修正反応式の導入

化学反応式(5)式



は、比較的迅速な反応であるがオープンな系では、右辺は散逸してしまうので逆反応も起こり得ない。よって、 HNO_2 と N_2H_5^+ は時間と共に指数関数的に減少するという仮定のもとに簡便な取扱い方法を採用した。反応式の定義は

$$f(t) = x^{(n)} e^{-at} \tag{3.3-1}$$

$$\Delta x = x^{(n+1)} - x^{(n)} = x^{(n)} (1 - e^{-at}), \text{ ここで } t = \Delta t \tag{3.3-2}$$

関数 e^{-at} における a の定め方は、 Δt 後に

$$x^{(n+1)} = x^{(n)} 10^{-m}$$

となると仮定し、 $a = m / (\Delta t \log e)$ とおく。 (3.3-3)

ここでは、 $m = 10$ 、 $\Delta t = 7.75 \times 10^{-5}$ とする。

$x^{(n)}$ の決め方は、化学反応の結果、一方の化学種のモル濃度が負にならないように、濃度の低い化学種をキーパラメータとする。すなわち、

$$\begin{aligned}
 2x_6^{(n)} \geq x_{13}^{(n)} \text{ のとき } & x^{(n)} = 1 / 2x_6^{(n)} \\
 2x_6^{(n)} < x_{13}^{(n)} \text{ のとき } & x^{(n)} = x_{13}^{(n)}
 \end{aligned}
 \tag{3.3-4}$$

$\partial x / \partial t$ の計算は次のように変更する。化学反応式(5)の反応速度式は

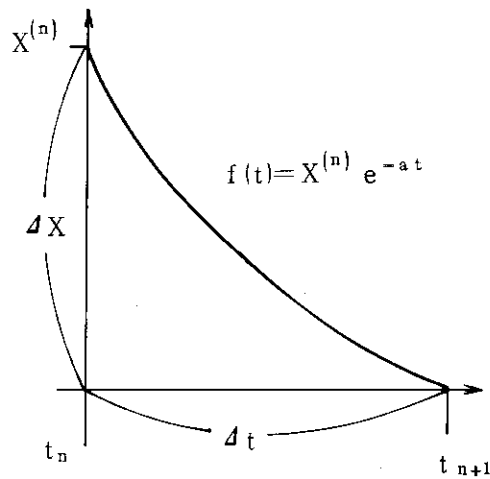
$$v_5 = \kappa_5 [X_6] [X_{13}] [X_5]^2 \quad (\text{文献 [3]})$$

に代えて次式を使用する。

$$v_5 = -\partial x / \partial t \approx \Delta x / \Delta t = x^{(n)} (1 - e^{-a \Delta t}) / \Delta t, \quad \text{ここで } t = \Delta t \quad (3.3-5)$$

モル濃度の増減は次のとおりである。

$$\begin{aligned} X_6^{(n+1)} &= X_6^{(n)} - 2 v_5 \Delta t && (\text{HNO}_2) \\ X_{13}^{(n+1)} &= X_{13}^{(n)} - v_5 \Delta t && (\text{N}_2\text{H}_5^+) \\ X_5^{(n+1)} &= X_5^{(n)} + v_5 \Delta t && (\text{H}^+) \end{aligned} \quad (3.3-6)$$



4. 数値計算結果

4.1 U-Pu-Np反応系

U-Pu-Np反応系について、5章で示す最適と見なせる逆反応速度定数を使って、「U (IV) による還元」と「HAN (=NH₃OH⁺) による還元」、化学式番号 s = 1, 2 についてモル濃度の変化を計算した結果をFig. 4.1とFig. 4.2に示す。実線は平衡論モデルによるもの、点線は従来の動的モデルによるものである。

Table 4.1には計算に用いた順反応、逆反応速度定数 κ_{fs} と κ_{bs} 、s = 1, 2, 3, 4を示す。本来これらの値は、計算目的によって変わるものではなく同一のものであるべきであるが、かなり異なったものを用いている。U (IV) による還元の方が逆反応が効くようである。これら議論は5.4節に譲ることとする。

Table 4.2、Table 4.3には、それぞれ、U (IV) による還元とHANによる還元における17の化学種に対するモル濃度変化を示した。ただしこの時の逆反応速度定数は

$$\kappa_{b1} = 5.0 * 10^{-10}, \quad \kappa_{b2} = 7.32 * 10^{-16}.$$

4.2 U-Pu-Tc反応系

Table 4.4には同じくU-Pu-Tc系反応におけるHANによる還元のもル濃度変化を示している。

4.3 計算時間比較

Table 4.5には平衡論的モデルと動的モデルの計算時間が比較されている。当然のことながら平衡論モデルでは $\Delta t = 1$ (分)、動的モデルでは $\Delta t = 10^{-5}$ と小さくとるので、計算時間は1/1000程度に減少する。平衡論モデルの $\delta\omega$ を求めるためのNewton/Raphson法の反復回数は、初期の時間刻みでは数10回必要であるが、その後は1~2回で済む。

Table 4.1 平衡論的モデル反応速度定数

| | U(IV)による還元 | HANによる還元 |
|---------------|-----------------------|-----------------------|
| κ_{f1} | 5.0×10^3 | 5.0×10^3 |
| κ_{b1} | 10^{-4} | 10^2 |
| κ_{f2} | 7.32×10^{-1} | 7.32×10^{-1} |
| κ_{b2} | 10^{-12} | 10^{-2} |
| κ_{f3} | 2.5×10^2 | 2.5×10^2 |
| κ_{b3} | 2.76×10^2 | 2.76×10^2 |
| κ_{f4} | 3.3×10 | 3.3×10 |
| κ_{b4} | 3.3×10^{-4} | 3.3×10^{-4} |

Table 4.5 計算時間 (M-780)

| | 平衡論的 | 動的 |
|---------------|-------|------------|
| Np系U(IV)による還元 | 0.14s | 16m 26s |
| Np系HANによる還元 | 0.14S | 16m 25s |
| Tc系HANによる還元 | 2.67s | 8m 31s |
| Δt | 1m | $10^{-5}m$ |

Table 4.2 計算結果比較 U-Pu-Np 反応系 U(IV) による還元

動的モデル

| TIME (min) | PU(6) | PU(5) | PU(4) | PU(3) | HNO ₃ | HNO ₂ | U(6) | U(4) | HAN | N ₂ H ₄ |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|
| 0.0 | 1.000D-03 | 0.000D+00 | 2.000D-01 | 1.000D-05 | 1.000D+00 | 1.000D-05 | 0.000D+00 | 1.000D-01 | 1.000D-05 | 1.000D-01 |
| 1.000D+01 | 5.226D-06 | 9.947D-04 | 1.205D-03 | 1.988D-01 | 1.199D+00 | 3.259D-09 | 1.000D-01 | 2.352D-19 | 1.736D-05 | 9.984D-02 |

| TIME (min) | NP(6) | NP(5) | NP(4) | TC(7) | TC(6) | TC(5) | TC(4) |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.0 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 |
| 1.000D+01 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 |

平衡論的モデル

| TIME (min) | PU(6) | PU(5) | PU(4) | PU(3) | HNO ₃ | HNO ₂ | U(6) | U(4) | HAN | N ₂ H ₄ |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|
| 0.0 | 1.000D-03 | 0.000D+00 | 2.000D-01 | 1.000D-05 | 1.000D+00 | 1.000D-05 | 0.000D+00 | 1.000D-01 | 1.000D-05 | 1.000D-01 |
| 1.000D+01 | 2.665D-06 | 9.978D-04 | 6.057D-04 | 1.994D-01 | 1.399D+00 | 1.575D-09 | 1.000D-01 | 4.402D-09 | 2.099D-05 | 9.933D-02 |

| TIME (min) | NP(6) | NP(5) | NP(4) | TC(7) | TC(6) | TC(5) | TC(4) |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.0 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 |
| 1.000D+01 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 |

Table 4.3 計算結果比較 U-Pu-Np 反応系 HAN による還元

動的モデル

| TIME (min) | PU(6) | PU(5) | PU(4) | PU(3) | HNO ₃ | HNO ₂ | U(6) | U(4) | HAN | N ₂ H ₆ |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|
| 0.0 | 1.000D-03 | 0.000D+00 | 2.000D-01 | 1.000D-05 | 1.000D+00 | 1.000D-05 | 0.000D+00 | 1.000D-05 | 2.000D-01 | 1.000D-01 |
| 1.000D+01 | 5.249D-04 | 4.750D-04 | 1.121D-01 | 8.789D-02 | 1.170D+00 | 6.932D-10 | 1.000D-05 | 8.504D-77 | 1.148D-01 | 9.679D-02 |

| TIME (min) | NP(6) | NP(5) | NP(4) | TC(7) | TC(6) | TC(5) | TC(4) |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.0 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 |
| 1.000D+01 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 |

平衡論的モデル

| TIME (min) | PU(6) | PU(5) | PU(4) | PU(3) | HNO ₃ | HNO ₂ | U(6) | U(4) | HAN | N ₂ H ₆ |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|
| 0.0 | 1.000D-03 | 0.000D+00 | 2.000D-01 | 1.000D-05 | 1.000D+00 | 1.000D-05 | 0.000D+00 | 1.000D-05 | 2.000D-01 | 1.000D-01 |
| 1.000D+01 | 2.580D-06 | 9.974D-04 | 5.857D-04 | 1.994D-01 | 1.399D+00 | 1.465D-09 | 1.000D-05 | 4.698D-13 | 2.168D-05 | 9.934D-02 |

| TIME (min) | NP(6) | NP(5) | NP(4) | TC(7) | TC(6) | TC(5) | TC(4) |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.0 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 |
| 1.000D+01 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 |

Table 4.4 計算結果比較 U-Pu-Tc 反応系 HANによる還元

動的モデル

| TIME (min) | PU(6) | PU(5) | PU(4) | PU(3) | HNO ₃ | HNO ₂ | U(6) | U(4) | HAN | N ₂ H ₄ |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|
| 0.0 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 1.000D-02 | 1.000D-06 | 1.000D+00 | 1.000D-05 | 0.000D+00 | 1.000D-01 | 1.000D-06 | 2.000D-01 |
| 1.000D+01 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 1.000D-02 | 9.999D-07 | 1.000D+00 | 4.895D-03 | 2.617D-03 | 9.738D-02 | 1.000D-06 | 1.807D-01 |

| TIME (min) | NP(6) | NP(5) | NP(4) | TC(7) | TC(6) | TC(5) | TC(4) |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.0 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 1.000D-02 | 1.000D-06 | 1.000D-06 | 1.000D-06 |
| 1.000D+01 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 5.994D-07 | 3.608D-04 | 1.744D-03 | 7.896D-03 |

平衡論的モデル

| TIME (min) | PU(6) | PU(5) | PU(4) | PU(3) | HNO ₃ | HNO ₂ | U(6) | U(4) | HAN | N ₂ H ₄ |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|------------------|------------|-----------|------------|-------------------------------|
| 0.0 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 1.000D-02 | 1.000D-06 | 1.000D+00 | 1.000D-05 | 0.000D+00 | 1.000D-01 | 1.000D-06 | 2.000D-01 |
| 1.000D+01 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 1.000D-02 | 1.018D-06 | 1.000D+00 | 1.808D+04 | -1.026D+00 | 4.554D+03 | -2.309D-18 | -3.636D+01 |

| TIME (min) | NP(6) | NP(5) | NP(4) | TC(7) | TC(6) | TC(5) | TC(4) |
|------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 0.0 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 1.000D-02 | 1.000D-06 | 1.000D-06 | 1.000D-06 |
| 1.000D+01 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | 0.000D+00 | -3.268D+01 | 7.281D+05 | 7.262D+05 | 1.019D+05 |

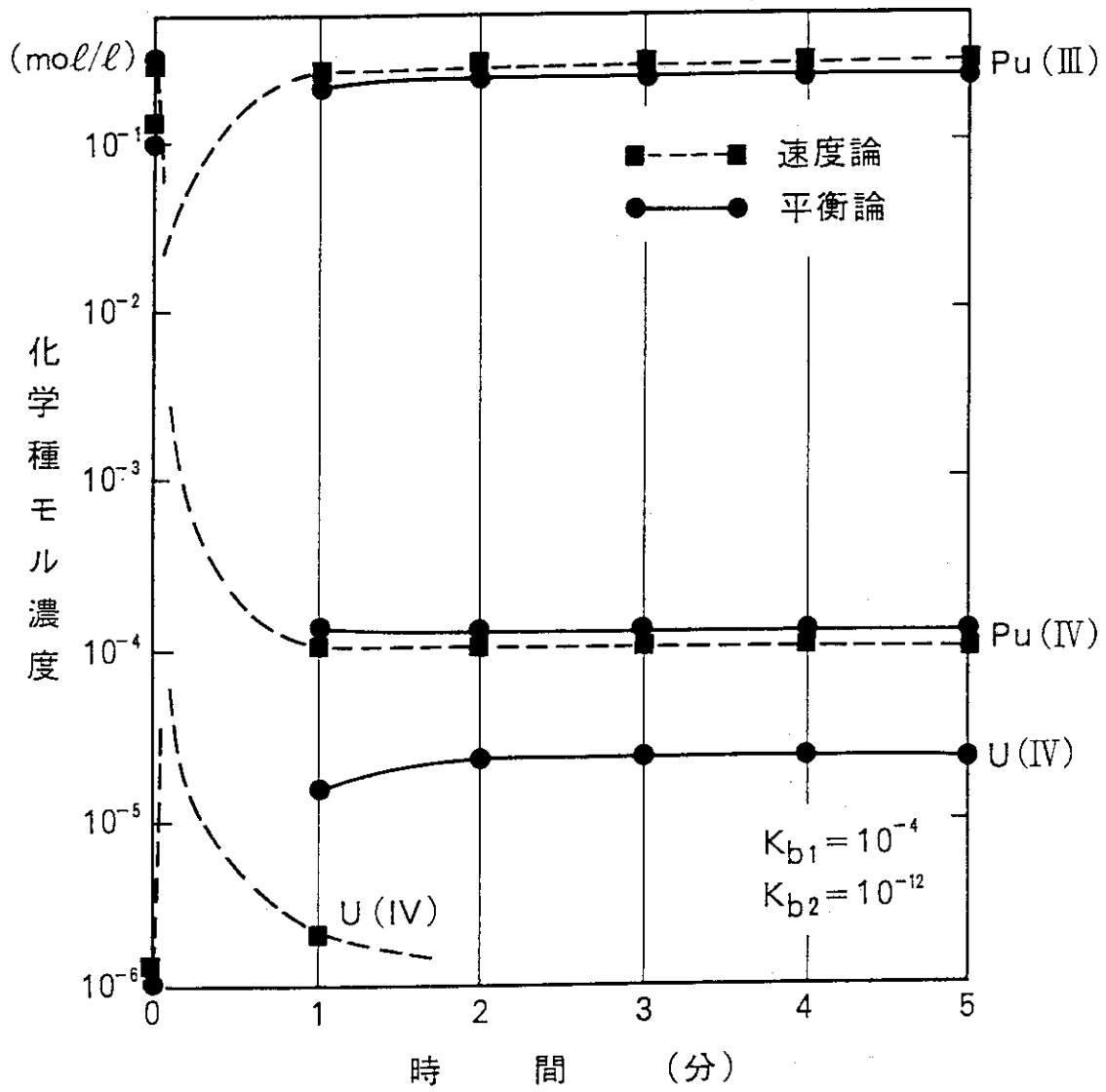


Fig. 4.1 Pu(IV) のU(IV) による還元

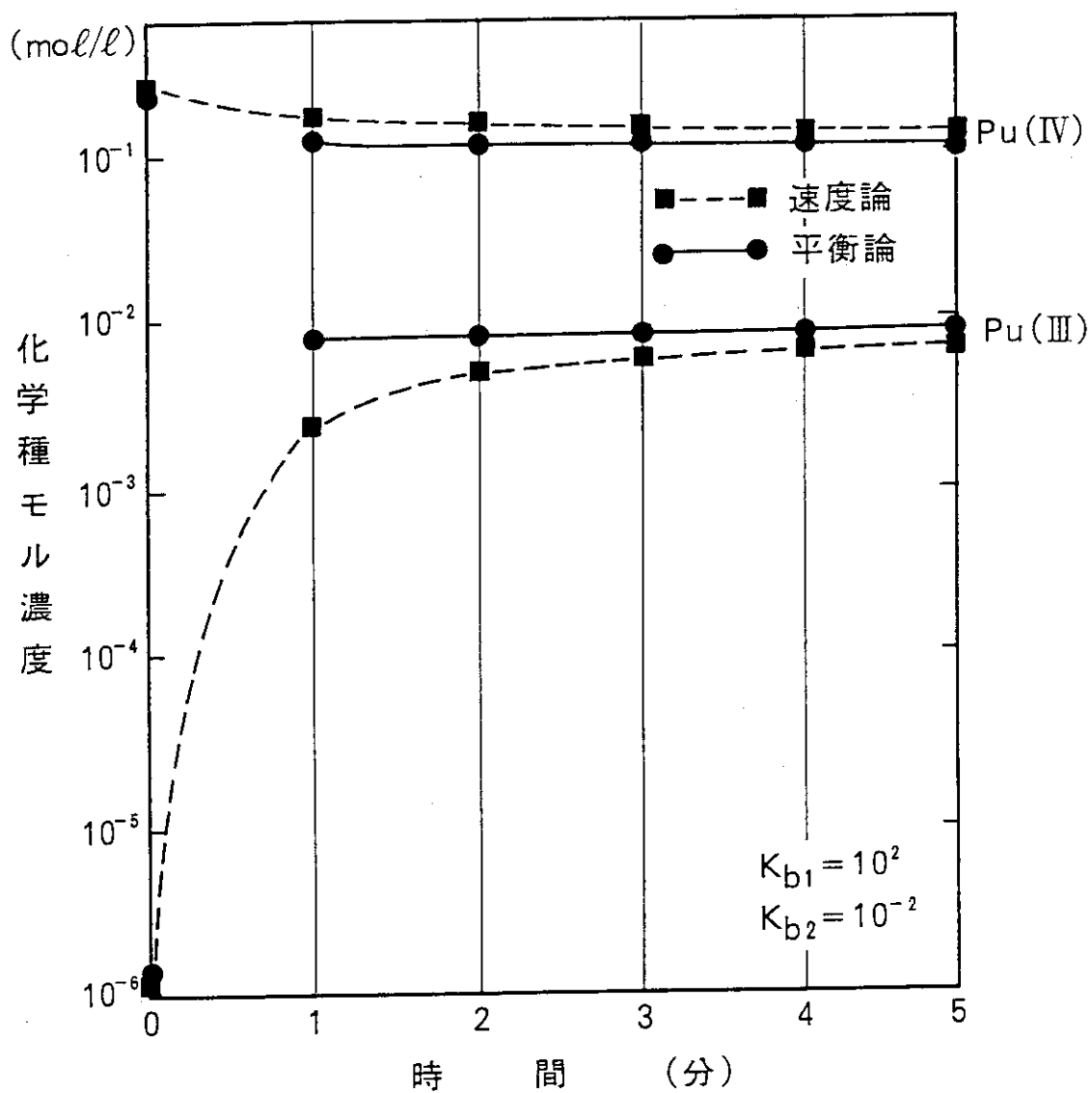


Fig. 4.2 Pu(IV)のHANによる還元

5. 逆反応速度を求めるための計算

5.1 目的

従来からの反応速度論的取扱いは、順反応速度 κ_{fz} は通常既知であるが、逆反応速度 κ_{bz} は知られていない場合が多い。特に、順反応が主で逆反応がごく僅かな場合には κ_{bz} は通常無視されている。部分平衡論的モデルでは2.3節で示したように κ_{bz} が計算上重要なデータとなる。ここでは、動的計算で得た化学種モル濃度と一致するように κ_{bz} 、 z は平衡論的に取扱われる化学反応式の番号、を定めることを目的とする。特に、3.1節で示したU-Pu-Np反応系化学式U(IV)による還元反応とHAN(=NH₃OH⁺)による還元反応、式番号 $z=1, 2$ 、について κ_{b1} と κ_{b2} を求めたい。

ここで、U(IV)による還元での初期濃度(mol/l)は

$$U(IV) \quad 0.1, \quad Pu(IV) \quad 0.2, \quad HAN \quad 10^{-5},$$

HANによる還元での初期濃度は

$$U(IV) \quad 10^{-5}, \quad Pu(IV) \quad 0.2, \quad HAN \quad 0.2$$

となっている。詳しくはTable 4.2、Table 4.3の初期濃度を参照。

5.2 計算式

(1) 目的関数

HANによる還元反応(Table 4.3、Fig 4.2)に基づいて計算する。 y_k を動的計算によって得られた k -化学種モル濃度(既知)、 x_k を部分平衡計算によって得られた k -化学種モル濃度とする。最小二乗誤差:

$$R = \sum_k w_k (y_k - x_k)^2 \quad (5.2-1)$$

を最小化したい。 w_k は k -化学種に対するウェイトを示す。

ここでは、U-Pu-Np系反応に限定し、化学種はPu(IV)、Pu(III)、U(IV)、HANの4種、化学式は3.1節の(1)、(2)式($z=1, 2$)を対象とする。

式(5.2-1)を κ_{b1} 、 κ_{b2} で微分して0となる x_k (κ_{b1} 、 κ_{b2})を探す。

$$\sum_k w_k (y_k - x_k) \partial x_k / \partial \kappa_{bz} = 0, \quad z = 1, 2$$

このため

$$\begin{aligned} C_1(\kappa_{b1}, \kappa_{b2}) &= \sum_k w_k (y_k - x_k) \partial x_k / \partial \kappa_{b1} \\ C_2(\kappa_{b1}, \kappa_{b2}) &= \sum_k w_k (y_k - x_k) \partial x_k / \partial \kappa_{b2} \end{aligned} \quad (5.2-2)$$

とおき $C(\kappa_b) = 0$ となる κ_b を Newton/Raphson法で求める。ここで

$$\kappa_b = (\kappa_{b1}, \kappa_{b2})^T, \quad C(\kappa_b) = (C_1(\kappa_b), C_2(\kappa_b))^T$$

(2) Newton/Raphson法

κ_{b1} 、 κ_{b2} を変数とする 2 変数の Newton/Raphson法を適用する。適当な初期値 κ_{b1}^0 、 κ_{b2}^0 から出発して次の繰返しにより求める。

$$\kappa_b^m = -C(\kappa_b^{m-1}) / J(\kappa_b^{m-1}) + \kappa_b^{m-1}$$

$$\text{ここで、} \quad J(\kappa_b^{m-1}) = \begin{bmatrix} \partial C_1^{m-1} / \partial \kappa_{b1} & \partial C_1^{m-1} / \partial \kappa_{b2} \\ \partial C_2^{m-1} / \partial \kappa_{b1} & \partial C_2^{m-1} / \partial \kappa_{b2} \end{bmatrix} \quad (5.2-3)$$

$m=1, 2, \dots$ の順に κ_{b1} 、 κ_{b2} が収束するまで反復を続ける。

$\delta \kappa_b^m = \kappa_b^m - \kappa_b^{m-1}$ とおくと $(\delta \kappa_b^m)$ は 2 次の線形方程式

$$\begin{bmatrix} \partial C_1^{m-1} / \partial \kappa_{b1} & \partial C_1^{m-1} / \partial \kappa_{b2} \\ \partial C_2^{m-1} / \partial \kappa_{b1} & \partial C_2^{m-1} / \partial \kappa_{b2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta \kappa_{b1}^m \\ \delta \kappa_{b2}^m \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} C_1^{m-1} \\ C_2^{m-1} \end{bmatrix} \quad (5.2-4)$$

上式を解くと (以下 m は省略)

$$\begin{aligned} \delta \kappa_{b1} &= (\partial C_2 / \partial \kappa_{b2} \cdot C_1 - \partial C_1 / \partial \kappa_{b2} \cdot C_2) / \\ &\quad (\partial C_2 / \partial \kappa_{b1} \cdot \partial C_1 / \partial \kappa_{b2} - \partial C_1 / \partial \kappa_{b1} \cdot \partial C_2 / \partial \kappa_{b2}) \\ \delta \kappa_{b2} &= (\partial C_1 / \partial \kappa_{b1} \cdot C_2 - \partial C_2 / \partial \kappa_{b1} \cdot C_1) / \\ &\quad (\partial C_2 / \partial \kappa_{b1} \cdot \partial C_1 / \partial \kappa_{b2} - \partial C_1 / \partial \kappa_{b1} \cdot \partial C_2 / \partial \kappa_{b2}) \end{aligned} \quad (5.2-5)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで} \quad \partial C_1 / \partial \kappa_{b1} &= \sum_k W_k \{ (y_k - X_k) \partial^2 X_k / \partial \kappa_{b1}^2 - (\partial X_k / \partial \kappa_{b1})^2 \} \\ \partial C_1 / \partial \kappa_{b2} &= \sum_k W_k \{ (y_k - X_k) \partial^2 X_k / \partial \kappa_{b1} \partial \kappa_{b2} \\ &\quad - (\partial X_k / \partial \kappa_{b1}) (\partial X_k / \partial \kappa_{b2}) \} \\ \partial C_2 / \partial \kappa_{b1} &= \sum_k W_k \{ (y_k - X_k) \partial^2 X_k / \partial \kappa_{b1} \partial \kappa_{b2} \\ &\quad - (\partial X_k / \partial \kappa_{b1}) (\partial X_k / \partial \kappa_{b2}) \} \\ \partial C_2 / \partial \kappa_{b2} &= \sum_k W_k \{ (y_k - X_k) \partial^2 X_k / \partial \kappa_{b2}^2 - (\partial X_k / \partial \kappa_{b2})^2 \} \end{aligned} \quad (5.2-6)$$

$\partial X_k / \partial \kappa_{b1}$ 、 $\partial X_k / \partial \kappa_{b2}$ 、 $\partial^2 X_k / \partial \kappa_{b1}^2$ 、 $\partial^2 X_k / \partial \kappa_{b2}^2$ 、 $\partial^2 X_k / \partial \kappa_{b1} \partial \kappa_{b2}$ が求められれば式 (5.2-6) は計算できる。

(3) $\partial X_k / \partial \kappa_{bz}$, $\partial^2 X_k / \partial \kappa_{bz}^2$ 等の求め方

感度解析によって求める。すなわち、 κ_{bz} に微小変化 $\Delta \kappa_{bz}$ を与えて導関数を差分によって計算する。

$$\frac{\partial X_k}{\partial \kappa_{b1}} = \frac{\{X_k(\kappa_{b1} + \Delta \kappa_{b1}, \kappa_{b2}) - X_k(\kappa_{b1} - \Delta \kappa_{b1}, \kappa_{b2})\}}{(2\Delta \kappa_{b1})} \quad (5.2-7)$$

$\partial X_k / \partial \kappa_{b2}$ についても同じ

$$\frac{\partial^2 X_k}{\partial \kappa_{b1}^2} = \frac{\{X_k(\kappa_{b1} + \Delta \kappa_{b1}, \kappa_{b2}) + X_k(\kappa_{b1} - \Delta \kappa_{b1}, \kappa_{b2}) - 2X_k(\kappa_{b1}, \kappa_{b2})\}}{(\Delta \kappa_{b1})^2}, \quad (5.2-8)$$

$\partial^2 X_k / \partial \kappa_{b2}$ についても同じ

$$\frac{\partial^2 X_k}{\partial \kappa_{b1} \partial \kappa_{b2}} = \frac{\{X_k(\kappa_{b1} + \Delta \kappa_{b1}, \kappa_{b2}) + X_k(\kappa_{b1}, \kappa_{b2} - \Delta \kappa_{b2}) - X_k(\kappa_{b1}, \kappa_{b2}) - X_k(\kappa_{b1} + \Delta \kappa_{b1}, \kappa_{b2} - \Delta \kappa_{b2})\}}{(\Delta \kappa_{b1} \Delta \kappa_{b2})} \quad (5.2-9)$$

ここで $\frac{\partial X_k}{\partial \kappa_{b1}} = \frac{\{X_k(\kappa_{b1} + \Delta \kappa_{b1}, \kappa_{b2}) - X_k(\kappa_{b1}, \kappa_{b2})\}}{\Delta \kappa_{b1}}$ $\frac{\partial X_k}{\partial \kappa_{b2}} = \frac{\{X_k(\kappa_{b1}, \kappa_{b2}) - X_k(\kappa_{b1}, \kappa_{b2} - \Delta \kappa_{b2})\}}{\Delta \kappa_{b2}}$

とおいた。

$\Delta \kappa_{bz} = r \kappa_{bz}$, $z = 1, 2$ とおき $0 < r \leq 0.2$ の範囲で動かす。

$(\kappa_{b1} - \Delta \kappa_{b1}, \kappa_{b2})$, $(\kappa_{b1}, \kappa_{b2} - \Delta \kappa_{b2})$, $(\kappa_{b1}, \kappa_{b2})$, $(\kappa_{b1}, \kappa_{b2} + \Delta \kappa_{b2})$, $(\kappa_{b1} + \Delta \kappa_{b1}, \kappa_{b2} - \Delta \kappa_{b2})$, $(\kappa_{b1} + \Delta \kappa_{b1}, \kappa_{b2})$ における X_k をREACTコードで(6回)計算し、結果を式(5.2-7) ~ (5.2-9)代入する。

5.3 計算手順と計算結果

(1) 計算手順

5.2節で述べた計算の手順を示す。

| | | |
|--------|--|---------------|
| Step-0 | κ_{bz} の予備計算 ($z = 1, 2$) | (5.4節による) |
| | κ_{bz}^0 の設定 | |
| Step-1 | $X_k, \kappa_{rz}, \kappa_{bz}$ の初期設定 | |
| Step-2 | $m = 1$ | |
| Step-3 | $X_k(\kappa_{b1}^{m-1} - \Delta \kappa_{b1}, \kappa_{b2}^{m-1})$ の計算 | (REACTコードによる) |
| | ↓ 6種 | |
| | $X_k(\kappa_{b1}^{m-1} + \Delta \kappa_{b1}, \kappa_{b2}^{m-1})$ の計算 | |
| Step-4 | $\partial X_k / \partial \kappa_{bz}$ の算定 | 式(5.2-7) |
| Step-5 | $\partial^2 X_k / \partial \kappa_{bz}^2$ ($z = 1, 2$)の算定 | (5.2-8) |
| Step-6 | $\partial^2 X_k / \partial \kappa_{b1} \partial \kappa_{b2}$ | (5.2-9) |
| Step-7 | C_1^{m-1}, C_2^{m-1} の計算 | (5.2-2) |

- Step-8 $\partial C_i^{m-1} / \partial \kappa_{b_j}$ ($i, j = 1, 2$) の計算 (5.2-6)
- Step-9 $\delta \kappa_{b_z}^m$ の計算 (5.2-5)
- Step-10 $\kappa_{b_z}^m = \kappa_{b_z}^{m-1} + \delta \kappa_{b_z}^{m+1}$
- Step-11 $\kappa_{b_z}^m$ ($z = 1, 2$) の収束判定 (5.2-1)
- Step-12 If Converged then go to end
else $m \leftarrow m+1$ go to step-3

(2) 計算結果

次節のパラメータサーベイの結果 (Table 5.3) から、初期値を $\kappa_{b_1} = 10^2$, $\kappa_{b_2} = 10^{-2}$, $r = 0.1$ とし、上記の手順による計算を行った。結果的には式 (5.2-2) の C_1 は最初から非常に小さい値となり、また κ_{b_1} は発散しうまく収束しなかった。 κ_{b_1} が決められなかったのは HAN による還元の事例を用いたことによっている。つまり、U (IV) の初期濃度がきわめて小さく、 $z = 1$ の化学反応があまり進まない状況でのテストであったことに原因があると考えられる。 κ_{b_2} の収束については Table 5.1 に示す。この結果、 $\kappa_{b_2} = 7.2 \times 10^{-3}$ が最適値と判明した。

Newton/Raphson 法での解の探索では、極限值が多数ある場合には、局所解には近づいてもそれが必ずしも最適値とならないことがある。また、値の変動が激しいときもうまく解に到達しない。この種の非線形問題ではよくあることである。定性的な考察と併せて今後の検討課題としたい。

TABLE 5.1 κ_{b_2} の収束状況

| m | κ_{b_2} | C2 |
|---|----------------------|-----------------------|
| 0 | 10^{-2} | -2.4×10^{-2} |
| 1 | 5.0×10^{-3} | 5.1×10^{-2} |
| 2 | 6.4×10^{-3} | 1.2×10^{-2} |
| 4 | 7.1×10^{-3} | 1.5×10^{-3} |
| 5 | 7.2×10^{-3} | 3.9×10^{-5} |
| 6 | 7.2×10^{-3} | 1.6×10^{-7} |

5.4 逆反応定数のテーブル

前節で述べた方法では κ_{b_1} に関する的確に解を求めることが困難であった。そこで、 κ_{b_1} 、 κ_{b_2} をいろいろ変えて「U (IV) による還元」と「HAN による還元」についてパラメータサーベイを行った。10分後のモル濃度の値を主要な化学種について比較した結果を Table 5.2、Table 5.3 に示す。表の下に示すのは動的計算で得た10分後の値である。表で点線で囲んだのは、それぞれ、U (IV) による還元と HAN による還元で動的計算との一致を見る (最適値としよう) 範

囲である。表でわかるとおり κ_{b1} 、 κ_{b2} は 2 者で異なるものとなっている。U (IV) による還元では逆反応速度はきわめて遅く、無視できる値となっている。

$$\kappa_{b1} \leq 10^{-4}, \quad \kappa_{b2} = 10^{-12}$$

これに反し、HANによる還元では逆反応係数は順反応係数の 1% 以上となって比較的大きい値をとる。

$$10^{-2} \leq \kappa_{b1} \leq 10^3, \quad 0.5 * 10^{-2} \leq \kappa_{b2} \leq 10^{-2}$$

本来これらの値は化学種の初期濃度に影響される値ではないはずである。

そこで、Table 5.2、5.3 を見てみると、同じ Pu(IV) \rightarrow Pu(III) の還元反応について、 $\kappa_c = \kappa_f / \kappa_b$ が非常に大きい、すなわち $\kappa_f \gg \kappa_b$ の反応（ここでは反応 [1]）とそうでない反応（反応 [2]）の共存系の計算においては、

- 1) 反応 [1] が主であるケースでは、[2] の κ_{b2} を実際よりも小さくして [2] の κ_{c2} を [1] の κ_{c1} よりもずっと大きくしなければ [1] の反応結果は正しい値が得られない。
- 2) 反応 [2] が主であるケースでは、[1] の κ_{c1} は [2] のそれよりも大きい事から、[2] の適切な κ_{b2} の値においても正しい結果が得られる。
- 3) 従って [1] と [2] の共存系において、真の κ_c の値を用いれば結果は κ_c の値の小さい（ゆるやかな）反応にひきずられる。

以上の事から、平衡論モデルにおいて同種の反応が複数個ある系では、得られる結果は最も κ_c の小さな反応に従う。これは速度論モデルにおける最も反応速度（あるいは κ_c ）の大きな反応が主導的となる事実と正反対である。この事自体は平衡論が状態の最終状態を取扱っている事からいって矛盾する事とは云えない。従って、反応の経時変化を追跡する当モデル本来の目的からは、平衡論の導入に当たっていくつかの工夫が必要であろう。すなわち、

- 1) 上記反応 [1]、[2] の場合、例えば通常の再処理工程では還元剤である U(IV) と HAN が同時に当量用いられるケースは無く、どちらかが主目的に用いられる。そこで [1] を含む系と [2] を含む系の計算体系を別個にしてプログラムを作成する。
- 2) 両者の混合系をどうしても用いなければならない場合、U(IV) の濃度と HAN の濃度を反映した κ_{b1} 、 κ_{b2} の値が設定されるようにする。

これらの点については、今後の課題として検討していきたい。

Table 5.2 逆反応速度定数 K_{b1} , K_{b2} とモル濃度の変化(U(IV)による還元)

| (κ_{b2}) | 1.E-1 | 0.5E-1 | 1.E-2 | 0.5E-2 | 1.E-3 | 1.E-4 | 1.E-6 | 1.E-8 | 1.E-10 | 1.E-12 |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|
| (κ_{b1}) | | | | | | | | | | |
| 10^3 | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.2E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | | | | | |
| | 5.0E-2 | 5.9E-2 | 7.8E-2 | 8.5E-2 | 9.8E-2 | | | | | |
| | 3.1E-3 | 5.0E-3 | 1.3E-2 | 1.7E-1 | 2.7E-2 | | | | | |
| 10^2 | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | | | | | |
| | 5.2E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | | | | | |
| | 3.3E-5 | 5.8E-5 | 2.0E-4 | 3.2E-4 | 9.5E-4 | | | | | |
| 10. | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.0E-1 | 9.2E-2 | 6.8E-2 | | | | | |
| | 5.2E-2 | 6.1E-2 | 9.6E-2 | 1.1E-1 | 1.3E-1 | | | | | |
| | 3.4E-5 | 5.9E-5 | 2.7E-4 | 4.6E-4 | 1.5E-3 | | | | | |
| 1.0 | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | 5.3E-2 | 2.3E-2 | 1.7E-2 | 1.6E-2 | 1.6E-2 |
| | 5.1E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | 1.5E-1 | 1.8E-1 | 1.8E-1 | 1.8E-1 | 1.8E-1 |
| | 3.4E-6 | 5.9E-6 | 2.0E-5 | 3.3E-5 | 9.9E-5 | 4.2E-4 | 3.7E-3 | 7.3E-3 | 8.0E-3 | 8.7E-3 |
| 1.E-2 | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.7E-2 | 5.3E-2 | 2.0E-2 | 7.3E-3 | 4.4E-3 | 4.1E-3 |
| | 5.1E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | 1.5E-1 | 1.8E-1 | 1.9E-1 | 2.0E-1 | 2.0E-1 |
| | 3.4E-8 | 5.9E-8 | 2.0E-7 | 3.3E-7 | 9.9E-7 | 4.3E-6 | 5.6E-5 | 5.1E-4 | 1.5E-3 | 1.7E-3 |
| 1.E-4 | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | 5.3E-2 | 2.0E-2 | 6.8E-3 | 2.5E-3 | 1.3E-3 |
| | 5.2E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | 1.5E-1 | 1.8E-1 | 1.9E-1 | 2.0E-1 | 2.0E-1 |
| | 3.4E-10 | 5.9E-10 | 2.0E-9 | 3.3E-9 | 9.9E-9 | 4.3E-8 | 5.6E-7 | 6.0E-6 | 4.9E-5 | 1.8E-4 |
| 1.E-6 | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | 5.3E-2 | 2.0E-2 | 6.8E-3 | 2.4E-3 | 1.0E-3 |
| | 5.1E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | 1.5E-1 | 1.8E-1 | 1.9E-1 | 2.0E-1 | 2.0E-1 |
| | 3.4E-12 | 5.9E-12 | 2.0E-11 | 3.3E-11 | 9.9E-11 | 4.3E-10 | 5.7E-9 | 6.0E-8 | 5.1E-7 | 3.0E-6 |
| 1.E-8 | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.7E-2 | 5.3E-2 | 2.0E-2 | 6.8E-3 | 2.4E-3 | 1.0E-3 |
| | 5.1E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | 1.5E-1 | 1.8E-1 | 1.9E-1 | 2.0E-1 | 2.0E-1 |
| | 3.4E-14 | 5.9E-14 | 2.0E-13 | 3.3E-13 | 9.9E-7 | 4.3E-12 | 5.7E-11 | 6.0E-10 | 5.1E-9 | 3.0E-8 |

| | |
|----|---------|
| 上段 | Pu(IV) |
| 中段 | Pu(III) |
| 下段 | U(IV) |

Pu(IV) 1.2E-3
 Pu(III) 2.0E-1
 U(IV) 2.4E-11

順反応速度 $K_{f1} = 5.0E3$
 $K_{f2} = 7.32E-1$

Table 5.3 逆反応速度定数 K_{b1} , K_{b2} とモル濃度の変化 (HAN による還元)

| (κ_{b2}) | 1.E-1 | 0.5E-1 | 1.E-2 | 0.5E-2 | 1.E-3 | 1.E-4 | 1.E-6 | 1.E-8 | 1.E-10 | 1.E-12 |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| (κ_{b1}) | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | | | | | |
| 10^3 | 5.1E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | | | | | |
| | 3.3E-8 | 5.7E-6 | 1.7E-6 | 2.5E-6 | 5.0E-6 | | | | | |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.2E-1 | 1.1E-1 | 8.2E-2 | | | | | |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | | | | | |
| 10^2 | 5.1E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | | | | | |
| | 3.4E-8 | 5.9E-8 | 2.0E-7 | 3.2E-7 | 9.0E-7 | | | | | |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.2E-1 | 1.1E-1 | 8.2E-2 | | | | | |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | | | | | |
| 10. | 5.1E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | | | | | |
| | 3.4E-9 | 5.9E-9 | 2.0E-8 | 3.3E-8 | 9.9E-8 | | | | | |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.2E-1 | 1.1E-1 | 8.2E-2 | | | | | |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | | | | | |
| 1.0 | 5.1E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | 1.5E-1 | 1.8E-1 | 1.9E-1 | 2.0E-1 | 2.0E-1 |
| | 3.4E-10 | 5.9E-10 | 2.0E-9 | 3.3E-9 | 9.9E-9 | 4.2E-8 | 5.4E-7 | 3.7E-6 | 8.4E-6 | 9.7E-6 |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.2E-1 | 1.1E-1 | 8.2E-2 | 5.4E-2 | 2.0E-2 | 6.4E-3 | 1.9E-3 | 4.5E-4 |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | 5.3E-2 | 2.0E-2 | 6.8E-3 | 2.4E-3 | 1.0E-3 |
| 1.E-2 | 5.1E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | 1.5E-1 | 1.8E-1 | 1.9E-1 | 2.0E-1 | 2.0E-1 |
| | 3.4E-12 | 5.9E-12 | 2.0E-11 | 3.3E-11 | 9.9E-11 | 4.3E-10 | 5.7E-9 | 6.0E-8 | 5.0E-7 | 2.3E-6 |
| | 1.5E-1 | 1.7E-1 | 1.2E-1 | 1.1E-1 | 8.2E-2 | 5.4E-2 | 2.0E-2 | 6.4E-3 | 1.9E-3 | 4.6E-4 |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | 5.3E-2 | 2.0E-2 | 6.8E-3 | 2.4E-3 | 1.0E-3 |
| 1.E-4 | 5.1E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | 1.5E-1 | 1.8E-1 | 1.9E-1 | 2.0E-1 | 2.0E-1 |
| | 3.4E-14 | 5.9E-14 | 2.0E-13 | 3.3E-13 | 9.9E-13 | 4.3E-12 | 5.7E-11 | 6.0E-10 | 7.1E-7 | 3.1E-8 |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.2E-1 | 1.1E-1 | 8.2E-2 | 5.4E-2 | 2.0E-2 | 7.9E-3 | 6.4E-3 | 4.6E-4 |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | 5.3E-2 | 2.0E-2 | 6.8E-3 | 2.4E-3 | 1.0E-3 |
| 1.E-6 | 5.1E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | 1.5E-1 | 1.8E-1 | 1.9E-1 | 2.0E-1 | 2.0E-1 |
| | 3.4E-16 | 5.9E-16 | 2.0E-15 | 3.3E-15 | 9.9E-15 | 4.3E-14 | 5.7E-13 | 6.0E-12 | 5.2E-11 | 3.1E-10 |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.2E-1 | 1.1E-1 | 8.2E-2 | 5.4E-2 | 2.0E-2 | 6.4E-3 | 1.9E-3 | 4.6E-4 |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | 5.3E-2 | 2.0E-2 | 6.8E-3 | 2.4E-3 | 1.0E-3 |
| 1.E-8 | 5.1E-2 | 6.1E-2 | 8.5E-2 | 9.6E-2 | 1.2E-1 | 1.5E-1 | 1.8E-1 | 1.9E-1 | 2.0E-1 | 2.0E-1 |
| | 3.4E-18 | 5.9E-18 | 2.0E-17 | 3.3E-17 | 9.9E-17 | 4.3E-16 | 5.7E-15 | 6.0E-14 | 5.2E-13 | 3.1E-12 |
| | 1.5E-1 | 1.7E-1 | 1.2E-1 | 1.1E-1 | 8.2E-2 | 5.4E-2 | 2.0E-2 | 6.4E-3 | 1.9E-3 | 4.6E-4 |
| | 1.5E-1 | 1.4E-1 | 1.1E-1 | 1.0E-1 | 8.1E-2 | 5.3E-2 | 2.0E-2 | 6.8E-3 | 2.4E-3 | 1.0E-3 |

上段 Pu(IV)
 中上段 Pu(III)
 中下段 U(IV)
 下段 HAN

参考： 動的計算 Pu(IV) 1.1E-1 (mol/l) 順反応速度 $K_{f1} = 5.0E3$
 Pu(III) 8.8E-2 $K_{f2} = 7.32E-1$
 U(IV) 0.
 HAN 1.1E-1

6. おわりに

アクチニド系元素の硝酸水溶液中での化学反応の数値シミュレーションでは、速く進む化学反応に引きずられて、非常に硬直な系を扱うことになり、その数学的取扱いの改善が長年の懸念事項となっていた。今回、化学平衡を仮定できる2、3の反応を化学平衡論的に取扱うことによって計算時間を大幅に短縮できた。従来どおり、全反応を動的に扱うと時間刻み Δt は 10^{-5} 分と小さかったが、この試みでは1分として計算できた。計算時間はM-780で16分から、3秒に軽減された。計算値は逆反応速度定数をうまく設定すれば動的モデルで得たものと同等の値が得られることがわかった。逆反応係数の選び方についてまだ首尾一貫した方法が見つからず今後の課題となる。今後、ここで得た平衡論的モデルを再処理PUREX工程を計算するEXTRAコードに導入することを検討している。

本報告書では、計算値自身の考察よりも数学モデルに重点をおいて取りまとめた。

参考文献

- [1] 高橋亮一、標 宣夫、田中秀樹、山本正人：化学反応の伴う系の数値解法について、平成元年 流体解析システム研究会委託研究報告書（1991）。
- [2] 田中、山本、高橋、標：化学反応の数値解法、日本原子力学会 1991春の年会D5（1991）。
- [3] 館盛勝一：アクチニド元素の硝酸水溶液系化学反応数値モデル、JAERI-M 90-018（1990）。
- [4] Shoichi Tachimori：Numerical Simulation for Chemical Reactions of Actinide Elements in Aqueous Nitric Acid Solution, Jour. of Nuclear Science and Technology, Vol.28, No.3, 218（1991）。
- [5] 藤田和久、他：富士総研技法—特集 汎用3次元流体解析システム α -Flow、富士総合研究所（1992）。

6. おわりに

アクチニド系元素の硝酸水溶液中での化学反応の数値シミュレーションでは、速く進む化学反応に引きずられて、非常に硬直な系を扱うことになり、その数学的取扱いの改善が長年の懸念事項となっていた。今回、化学平衡を仮定できる2、3の反応を化学平衡論的に取扱うことによって計算時間を大幅に短縮できた。従来どおり、全反応を動的に扱うと時間刻み Δt は 10^{-5} 分と小さかったが、この試みでは1分として計算できた。計算時間はM-780で16分から、3秒に軽減された。計算値は逆反応速度定数をうまく設定すれば動的モデルで得たものと同等の値が得られることがわかった。逆反応係数の選び方についてまだ首尾一貫した方法が見つからず今後の課題となる。今後、ここで得た平衡論的モデルを再処理PUREX工程を計算するEXTRAコードに導入することを検討している。

本報告書では、計算値自身の考察よりも数学モデルに重点をおいて取りまとめた。

参考文献

- [1] 高橋亮一、標 宣夫、田中秀樹、山本正人：化学反応の伴う系の数値解法について、平成元年 流体解析システム研究会委託研究報告書 (1991).
- [2] 田中、山本、高橋、標：化学反応の数値解法、日本原子力学会 1991春の年会D 5 (1991).
- [3] 館盛勝一：アクチニド元素の硝酸水溶液系化学反応数値モデル、JAERI-M 90-018 (1990).
- [4] Shoichi Tachimori: Numerical Simulation for Chemical Reactions of Actinide Elements in Aqueous Nitric Acid Solution, Jour. of Nuclear Science and Technology, Vol. 28, No. 3, 218 (1991).
- [5] 藤田和久、他：富士総研技法—特集 汎用3次元流体解析システム α -Flow、富士総合研究所 (1992).