

JAERI - M
93-127

プルトニウム溶液貯槽における
異常過渡事象解析コードPNSTの開発

1993年7月

阿部 仁・館盛 勝一・鈴木 伸一・内藤 俣孝

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）あて、お申しこしください。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）で複写による実費頒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, Tokai-mura, 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 (株)原子力資料サービス

プルトニウム溶液貯槽における異常過渡事象解析コード
PNST の開発

日本原子力研究所東海研究所燃料サイクル安全工学部

阿部 仁・館盛 勝一・鈴木 伸一
内藤 倅孝

(1993年6月1日受理)

再処理抽出工程から分離されたプルトニウムは、プルトニウム溶液貯槽に一時的に貯蔵される。プルトニウム溶液からは、放射線分解ガスが発生するとともに、水と硝酸の蒸発によってプルトニウムの濃縮が進行する。このプルトニウムの濃縮を防ぐために、一定の割合で硝酸水溶液が貯槽中へ注入されている。一方、プルトニウムは溶液の酸性度が低い場合にはポリマーを形成することが報告されている。

機器の故障や誤操作によって、あやまって酸性度の低い注入液（極端な場合は、水や塩基性溶液）が貯槽溶液に添加された場合、貯槽溶液中の酸性度が急激に低下し、プルトニウムポリマーが生成する危険性がある。プルトニウムポリマーが生じ、さらに沈澱が生じると、非均質系となり、臨界安全上重要な問題となる。

プルトニウム溶液貯槽工程の平常時と異常時の安全性を評価する計算コード PNST (Simulation Code for Transient Phenomena in a Plutonium Nitrate Storage Tank) を開発した。PNST は、平常時における化学種の原子価状態、放射線分解ガスの発生量、および溶液液位等を計算する PNST-N (PNST in Normal Condition) と、貯槽溶液に酸性度の低い溶液を注入した場合におけるプルトニウムポリマーの生成量の経時変化を計算する PNST-A (PNST in Abnormal Condition) とから構成される。

本報告書は、PNST の解析モデルの説明書であるとともに、計算コードの使用手引書でもある。

Development of Computer Code PNST for Analyzing Transient
Phenomena in Plutonium Nitrate Storage Tank

Hitoshi ABE, Shoichi TACHIMORI, Shin-ichi SUZUKI
and Yoshitaka NAITO

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

(Received June 1, 1993)

After being separated and purified by the Purex process, Plutonium is temporarily stored in storage tanks in form of plutonium nitrate solution. In the solution, radiolysis gases are generated with α -decay of plutonium and plutonium concentration proceeds with evaporation of water and nitric acid. Nitric acid solution is added to the solution for the prevention of concentration of plutonium in the tank. On the other hand, it is known that plutonium forms polymer in case of low acid concentration.

If solution of low acid concentration (in extreme case, water or basic solution) is added to the storage tank by miss operation or failure of equipments, the formation of the polymer will happen. The formation of the polymer and the subsequent precipitation might jeopardize the criticality safety.

A simulation code PNST (Simulation code for Transient Phenomena in a Plutonium Nitrate Storage Tank) has been developed for the safety evaluation of plutonium nitrate storage tank under normal and abnormal conditions. PNST consists of PNST-N and PNST-A. The variation of valences of chemical species, generation of radiolysis gases and volume of the stored solution in the normal condition are analyzed by PNST-N. On the other hand, the polymerization behavior of plutonium by adding solution of low acid concentration is calculated by PNST-A.

This report is prepared as an explanation of the code as well as an user's manual.

Keyword: Reprocessing Plants, Plutonium Nitrate Storage Tank, Plutonium Polymer, PNST, Safety Evaluation

目 次

1. 緒 言	1
2. 解析機能	3
2.1 PNST-N コード	3
2.2 PNST-A コード	12
3. 構成及び入力説明	18
3.1 コードの構成	18
3.2 入力データの説明	18
4. サンプル計算	28
4.1 サンプル問題	28
4.2 入力データ例	29
4.3 計算結果	32
5. 結 言	36
謝 辞	37
参考文献	37

Contents

1. Introduction	1
2. Analytical Functions	3
2.1 PNST-N Code	3
2.2 PNST-A Code	12
3. Construction of Code and Explanation of Input Data	18
3.1 Construction of Code	18
3.2 Explanation of Input Data	18
4. Sample Calculations	28
4.1 Sample Problems	28
4.2 Input Data	29
4.3 Computational Results	32
5. Conclusion	36
Acknowledgments	37
Reference	37

1. 緒 言

再処理施設を対象とした、総合的な事故時安全性評価手法の整備を目的として、計算コードシステムREPRO-ACEの作成を行っている。図1にREPRO-ACEの概略を示す。REPRO-ACEは事故事象解析コード(TRANS-ACE¹⁾、AEROSOL-ACE)、安全評価用コード(ACCI-EDITOR)、ソースターム解析コード(SOURCE-ACE、REACT-R)、再処理各工程での異常な過渡変化を追跡する異常過渡事象解析コード(EXTRA、HLST²⁾)、さらにこれらの解析コードによる結果を総合して確率論的な評価を行う、確率論的安全評価コード(STAR)からなる計算コードシステムである。異常過渡事象解析コードは、様々な起因事象を想定し、それによって引き起こされる異常な過渡変化の規模・進展速度等を解析し、事故に到る可能性と起因事象の重要性を評価することを目的とする。

再処理抽出工程から分離されたプルトニウムは、硝酸水溶液として、プルトニウム溶液貯槽に一時的に貯蔵される。貯槽溶液中では、プルトニウムの放射能によって放射線分解ガスが発生し、さらに水と硝酸の蒸発によってプルトニウムの濃縮が進行する。同工程では、このプルトニウムの濃縮を防ぐために、一定の割合で硝酸水溶液を貯槽中へ注入している。一方プルトニウムは溶液の酸性度が低い場合にはポリマーを形成することが報告されている^{3) 4) 5) 6) 7)}。プルトニウムポリマーの形成は、臨界安全上重要な問題となる。

異常過渡事象解析コード開発の一環として、プルトニウム溶液貯槽の平常時と異常時の安全性を総合的に評価する計算コードPNST(Simulation Code for Transient Phenomena in a Plutonium Nitrate Storage Tank)を開発した。PNSTは、平常時における溶液中の各化学種の原子価状態、放射線分解ガスの発生量、水と硝酸の蒸発と注入液の添加による液位、等の経時変化を計算するPNST-N(PNST in Normal Condition)と、誤って酸性度の低い溶液(あるいは水・塩基性溶液)を注入液として添加した場合におけるプルトニウムポリマーの生成量の経時変化を計算するPNST-A(PNST in Abnormal Condition)とから構成される。

本報告書は、計算コードの使用手引書を兼ねた、解析モデル説明書である。

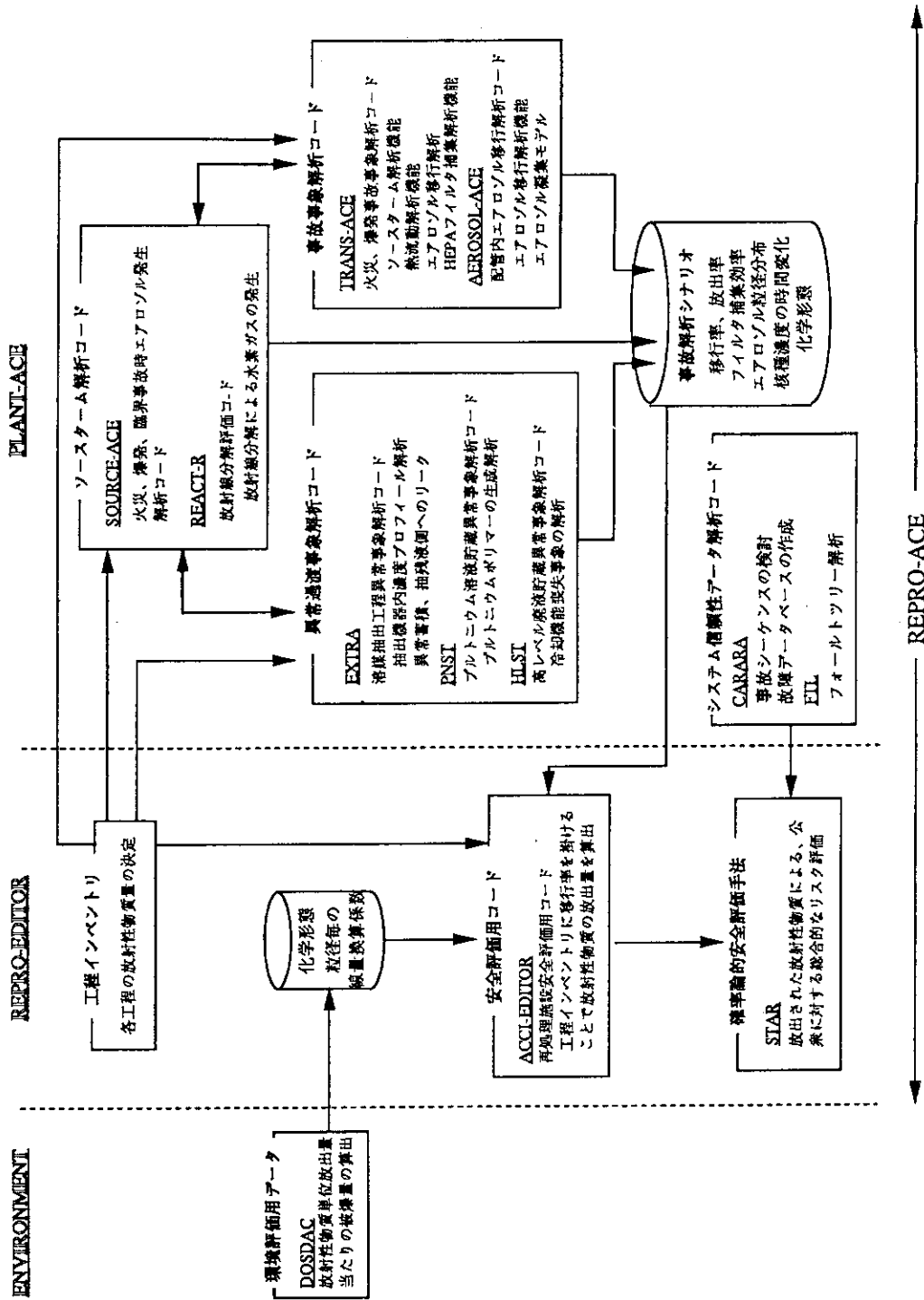


図 1 REPRO-ACEコードシステムの構成

2. 解析機能

2.1 PNST-Nコード

2.1.1 概要

プルトニウム溶液貯槽内に貯蔵されたプルトニウム溶液からは、プルトニウムの α 線によって放射線分解ガスが発生する。放射線分解ガスの内、水素は爆発性を有しており、水素の蓄積を防ぐために貯槽内の気相は、強制的に換気されている。したがってプルトニウム溶液は、常に新鮮な空気と接触することになり、溶液からは水と硝酸がそれぞれの蒸気圧に応じた割合で蒸発し続ける。水と硝酸の蒸発によるプルトニウムの濃縮を防ぐために、同工程では、一定の割合で硝酸水溶液を貯槽中へ注入している。

PNST-Nは、プルトニウム溶液貯槽における平常時の解析として、以下の項目を計算することができる。

- (1) 溶液中各化学種の濃度と原子価状態の経時変化
- (2) 硝酸濃度の経時変化(水と硝酸の蒸発の効果、注入液の添加の効果)
- (3) 溶液液位の経時変化(水と硝酸の蒸発の効果、注入液の添加の効果)
- (4) 放射線分解ガスの発生量と換気中濃度の経時変化

なお貯槽溶液中への注入液の添加と溶液の均一化は、瞬時に行われるものと仮定する。

2.1.2 解析モデル

(1) 計算対象モデル

図2にPNSTの計算対象モデルを示す。対象貯槽は、円筒型のタンクとした。タンクの上部には換気用配管が、またタンク内にはオーバーフロー用配管が設置されている。注入液は、注入用配管から溶液中に添加される。

(2) 化学種の濃度及び原子価状態の経時変化

1) 考慮する化学種

溶液中で考慮する化学種は、14種である。 $C_{s i}$ は、化学種*i*の濃度である。

$$\begin{array}{ll}
 C_{s 1} = [\text{Pu(VI)}] & (\text{g/dm}^3), & C_{s 8} = [\text{Np(V)}] & (\text{g/dm}^3) \\
 C_{s 2} = [\text{Pu(V)}] & (\text{g/dm}^3), & C_{s 9} = [\text{Np(IV)}] & (\text{g/dm}^3) \\
 C_{s 3} = [\text{Pu(IV)}] & (\text{g/dm}^3), & C_{s 10} = [\text{U(VI)}] & (\text{g/dm}^3) \\
 C_{s 4} = [\text{Pu(III)}] & (\text{g/dm}^3), & C_{s 11} = [\text{U(IV)}] & (\text{g/dm}^3) \\
 C_{s 5} = [\text{H}^+] & (\text{mol/dm}^3), & C_{s 12} = [\text{HAN}] & (\text{g/dm}^3) \\
 C_{s 6} = [\text{HNO}_2] & (\text{mol/dm}^3), & C_{s 13} = [\text{Hyd}] & (\text{g/dm}^3) \\
 C_{s 7} = [\text{Np(VI)}] & (\text{g/dm}^3), & C_{s 14} = [\text{Am(III)}] & (\text{g/dm}^3)
 \end{array}$$

ここでHANは、硝酸ヒドロキシルアミン(Hydroxyl Amine Nitrate)を、またHydは、ヒドラジンをそれぞれ表わす。また、溶液中の全硝酸イオン濃度 $[\text{NO}_3^-]$ ($= C_N$)は、硝酸イオンに関する質量均衡式を用いて、以下の様に計算される。

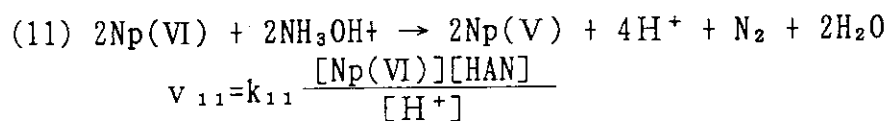
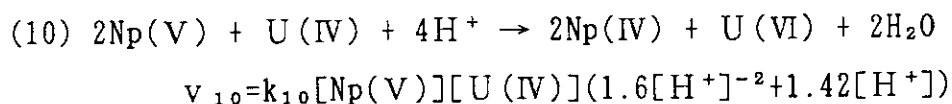
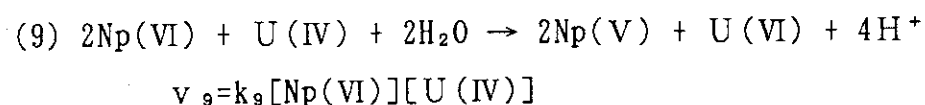
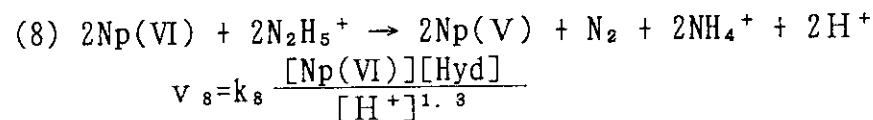
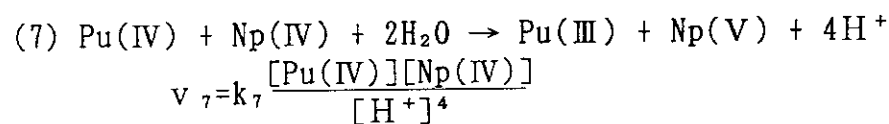
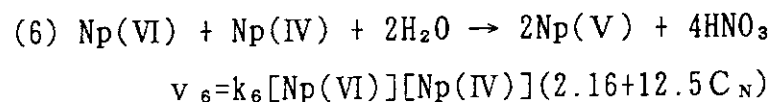
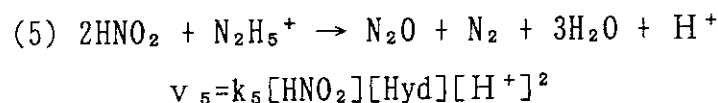
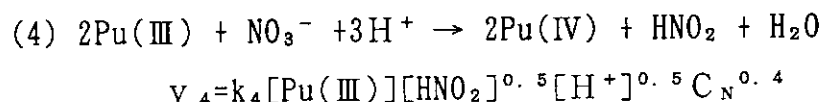
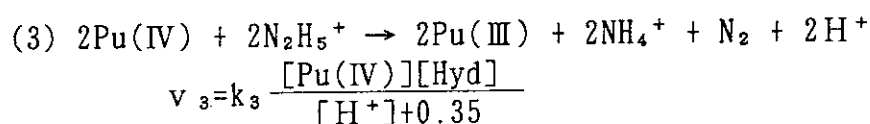
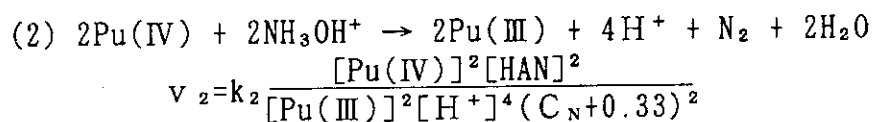
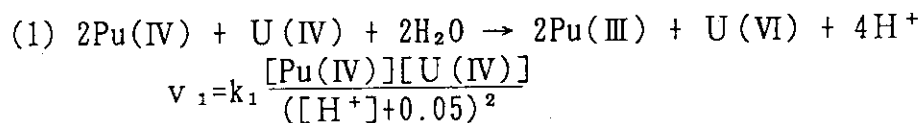
$$\begin{aligned}
 C_N = & [\text{H}^+] + [\text{Pu(V)}] + [\text{Np(V)}] + [\text{HAN}] + [\text{Hyd}] \\
 & + 2([\text{Pu(VI)}] + [\text{U(VI)}] + [\text{Np(VI)}]) + 3([\text{Pu(III)}] + [\text{Am(III)}]) \\
 & + 4([\text{Pu(IV)}] + [\text{U(IV)}] + [\text{Np(IV)}])
 \end{aligned}$$

2) 考慮する化学反応

溶液内の化学反応による各化学種濃度の変化は、以下の式から計算する。

$$\frac{d C_{s i}}{d t} = \sum C_{i j} \cdot v_j$$

ここで、 $C_{i j}$ は、化学反応 j における化学種 i の化学量論定数、 v_j は、化学反応 j の反応速度である。PNST-Nでは、以下の27個の化学反応式がプログラミングされている⁸⁾。



- (12) $\text{Pu(V)} + \text{Pu(IV)} \rightarrow \text{Pu(VI)} + \text{Pu(III)}$

$$v_{12} = k_{12} \frac{[\text{Pu(V)}][\text{Pu(IV)}][\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + 0.054}$$
- (13) $\text{Pu(V)} + \text{Pu(III)} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Pu(IV)} + 2\text{H}_2\text{O}$

$$v_{13} = k_{13} [\text{Pu(V)}][\text{Pu(III)}][\text{H}^+]$$
- (14) $2\text{Pu(VI)} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Pu(V)} + \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$

$$v_{14} = k_{14} \frac{[\text{Pu(VI)}][\text{HNO}_2]}{[\text{H}^+]}$$
- (15) $\text{Pu(VI)} + \text{Pu(III)} \rightarrow \text{Pu(V)} + \text{Pu(IV)}$

$$v_{15} = k_{15} [\text{Pu(VI)}][\text{Pu(III)}]$$
- (16) $2\text{Pu(V)} + \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Pu(VI)} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$v_{16} = k_{16} [\text{Pu(V)}][\text{HNO}_2]^{0.5} \text{C}_N^{0.4} [\text{H}^+]^{0.6}$$
- (17) $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_2$

$$v_{17} = k_{17} [\text{H}^+]$$
- (18) $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$

$$v_{18} = k_{18} [\text{HNO}_2]$$
- (19) $2\text{Np(V)} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Np(VI)} + \text{Np(IV)} + 2\text{H}_2\text{O}$

$$v_{19} = k_{19} [\text{Np(V)}]^2 [\text{H}^+]^2$$
- (20) $2\text{Np(V)} + \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Np(VI)} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$v_{20} = k_{20} [\text{H}^+]^{1.3} \text{C}_N^2 \frac{[\text{HNO}_2][\text{Np(V)}]}{[\text{HNO}_2] + [\text{Np(V)}]}$$
- (21) $2\text{Np(IV)} + \text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Np(V)} + \text{HNO}_2 + 5\text{H}^+$

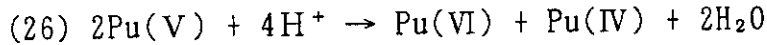
$$v_{21} = k_{21} \frac{[\text{Np(IV)}][\text{Np(V)}]}{[\text{HNO}_2]^{0.5}}$$
- (22) $\text{Pu(III)} + \text{Np(VI)} \rightarrow \text{Pu(IV)} + \text{Np(V)}$

$$v_{22} = k_{22} [\text{Pu(III)}][\text{Np(VI)}] (2130 + 186[\text{H}^+]^{-1})$$
- (23) $\text{Pu(III)} + \text{Np(V)} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Pu(IV)} + \text{Np(IV)} + 2\text{H}_2\text{O}$

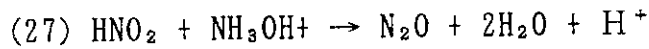
$$v_{23} = k_{23} \frac{[\text{Pu(III)}][\text{Np(V)}]}{[\text{H}^+]^{1.3}}$$
- (24) $2\text{Pu(VI)} + 2\text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow 2\text{Pu(V)} + 2\text{NH}_4^+ + \text{N}_2 + 2\text{H}^+$

$$v_{24} = k_{24} \frac{[\text{Pu(VI)}][\text{H y d}]}{[\text{H}^+]}$$
- (25) $2\text{Pu(IV)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu(V)} + \text{Pu(III)} + 4\text{H}^+$

$$v_{25} = k_{25} \frac{[\text{Pu(IV)}]^2}{\text{C}_N^{0.54} [\text{H}^+]^{2.2}}$$



$$v_{26} = k_{26} [\text{Pu(V)}]^2 [\text{H}^+]$$



$$v_{27} = k_{27} [\text{HNO}_2] [\text{HAN}] [\text{H}^+]$$

上記の化学反応において、 k (mol·min)は、反応速度定数である。表1に各化学反応の反応速度定数と各化学種の化学量論定数を示す。

3) 水と硝酸の蒸発による濃度変化と液位変化

水と硝酸の蒸発によって、溶液中の各化学種濃度 C_s^i は、以下の様に変化する。

$$C_s^i = \frac{V_s \cdot C_s^{i'}}{V_s - V_{\text{H}_2\text{O}} - V_{\text{HNO}_3}} \quad (\text{硝酸以外})$$

$$C_s^{\text{HNO}_3} = \frac{V_s \cdot C_s^{\text{HNO}_3'} - M_{\text{HNO}_3}}{V_s - V_{\text{H}_2\text{O}} - V_{\text{HNO}_3}} \quad (\text{硝酸})$$

ここで $V_{\text{H}_2\text{O}}$ (dm³)は水の蒸発量、 V_{HNO_3} (dm³)は硝酸の蒸発量、 M_{HNO_3} (mol)は蒸発した硝酸のモル数である。なお $C_s^{i'}$ と $C_s^{\text{HNO}_3'}$ は、水と硝酸の蒸発前の濃度である。 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 V_{HNO_3} 及び M_{HNO_3} はそれぞれ以下の式から計算される。

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{W_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot F_v \cdot t_v}{10^3 \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_o \cdot V_o}$$

$$V_{\text{HNO}_3} = \frac{W_{\text{HNO}_3} \cdot P_{\text{HNO}_3} \cdot F_v \cdot t_v}{10^3 \cdot \rho_{\text{HNO}_3} \cdot P_o \cdot V_o}$$

$$M_{\text{HNO}_3} = \frac{P_{\text{HNO}_3} \cdot F_v \cdot t_v}{P_o \cdot V_o}$$

ここで $W_{\text{H}_2\text{O}}$ と W_{HNO_3} (g/mol) は水と硝酸の分子量、 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ と ρ_{HNO_3} (g/cm³) は水と硝酸の密度、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ と P_{HNO_3} (mmHg) は水と硝酸の蒸気圧、 F_v (dm³/hr) は換気流量、 P_o (mmHg) は標準気圧 (760 (mmHg))、 V_o (dm³/mol) は気体の標準モル容積 (22.4 (dm³/mol)) である。また t_v (hr) は計算時間幅である。

4) 注入液の添加による濃度変化と液位変化

水と硝酸の蒸発による、溶液の濃縮を防ぐために、硝酸水溶液が注入される。その注入液の添加によって各化学種の濃度は、以下の様に変化する。

$$C_s^i = \frac{1}{V_s + V_f} (V_s \cdot C_s^{i'} + V_f \cdot C_f^i)$$

ここで V_s (dm³) はプルトニウム溶液量、 V_f (dm³) は注入液の液量、 C_f^i は各化学種の注入液中における濃度である。 C_f^i の種類と単位は1)での記載に準ずる。なお $C_s^{i'}$ は、注入液添加前における各化学種の濃度である。注入液の添加によって、プルトニウム溶液の液量 V_s (dm³) と液位 H_s (m) は以下の様に変化する。

$$V_s = V_s' + V_f$$

$$V_o = V_o' - V_f$$

$$H_s = V_s / (1000 \cdot S_b)$$

ここで、 V_0 (dm^3)はタンク内のオープンスペースの容量、 S_b (m^2)はタンクの底面積である。また V_s' と V_0' は注入液添加前における体積である。

液位 H_s がオーバーフロー位置 H_0 まで達すると、溶液はオーバーフローし、それ以降は溶液の体積は増加しなくなる。オーバーフローする時の液位と溶液の容量、さらにタンク内のオープンスペースは以下のように計算される。

$$H_s = H_0$$

$$V_s = S_b \cdot H_s \cdot 10^3$$

$$V_0 = S_b \cdot (H_t - H_s) \cdot 10^3$$

ここで H_t (m)は、タンクの高さである。

(3)放射線分解ガスの発生と換気中濃度変化

プルトニウム溶液内では、プルトニウム(溶液中にアメリシウムが存在している場合には、プルトニウムと合わせてアメリシウム)の α 放射能によって水と硝酸が放射線分解され各種放射線分解ガスが生じる。PNST-Nでは、放射線分解生成ガスとして、水素(H_2)、酸素(O_2)、窒素(N_2)及び二酸化窒素(NO_2)の4種類の化学種を考慮する。これらの化学種の換気中濃度 C_v^i (mol/dm^3)を以下の式から計算する。

$$\frac{d C_v^i}{d t} = \{(M_{\text{Pu}}^i + M_{\text{Am}}^i) - F_v \cdot C_v^i\} / V_0$$

ここで、 M_{Pu}^i と M_{Am}^i (mol/hr)は、それぞれプルトニウムとアメリシウムの α 放射能による化学種 i の発生量であり、それぞれ以下の式から計算される。

$$M_{\text{Pu}}^i = 6.979 \times 10^{-7} \cdot m_{\text{Pu}} \cdot G_i \cdot C \cdot \varepsilon_G^i$$

$$M_{\text{Am}}^i = 3.923 \times 10^{-5} \cdot m_{\text{Am}} \cdot G_i \cdot \varepsilon_G^i$$

G_i (1/100ev)は、化学種 i の発生G値、 ε_G^i (-)は、化学種 i の気相への放出率である。 m_{Pu} と m_{Am} (g)は、それぞれ溶液中のプルトニウムとアメリシウムの質量、 C (-)は、 ^{239}Pu を基準として算出したエネルギー発生量である。また、 m_{Pu} と m_{Am} は、以下の式から計算される。

$$m_{\text{Pu}} = W_{\text{Pu}} \cdot [\text{Pu}] \cdot V_s$$

$$m_{\text{Am}} = W_{\text{Am}} \cdot [\text{Am}] \cdot V_s$$

ここで W_{Pu} と W_{Am} (g/mol)は、それぞれプルトニウムとアメリシウムの原子量である。 W_{Pu} は、同位体組成比を用いて以下の式から計算する。

$$W_{\text{Pu}} = (238 \cdot R_{238} + 239 \cdot R_{239} + 240 \cdot R_{240} + 241 \cdot R_{241} + 242 \cdot R_{242}) / 100$$

ここで、 R (wt%)はそれぞれの同位体の組成である。また C は、 ^{239}Pu のエネルギー発生量を基準として、それぞれの同位体の組成比を用いて算出する。

$$C = (E_{238} \cdot R_{238} + E_{239} \cdot R_{239} + E_{240} \cdot R_{240} + E_{241} \cdot R_{241} + E_{242} \cdot R_{242}) / 100$$

ここで E は、それぞれの同位体のエネルギー発生量を、 ^{239}Pu のエネルギー発生量を基準として表わした値であり、以下の値がプログラミングされている。

$$E_{238} = 302.0, \quad E_{239} = 1$$

$$E_{240} = 3.696, \quad E_{241} = 0.0417$$

$$E_{242} = 0.0604$$

また、放射線分解ガスの放出積算量 G_{τ}^i (mol) は、以下の式から計算する。

$$\frac{d G_{\tau}^i}{d t} = M_{PV}^i + M_{AM}^i$$

(4) 常微分方程式の解法

PNST-Nコードでは、常微分方程式をRunge-Kutta-Gill(R-K-G)法によって解く。

表1 化学量論定数C_{i,j}及び反応速度定数k_i (i: 化学種、j: 化学反応)

反応式	Pu(VI) C ₁₁	Pu(V) C ₂₁	Pu(IV) C ₃₁	Pu(III) C ₄₁	HNO ₃ C ₅₁	HNO ₂ C ₆₁	Np(VI) C ₇₁	Np(V) C ₈₁	Np(IV) C ₉₁	U(VI) C ₁₀₁	U(IV) C ₁₁₁	HAN C ₁₂₁	HYd C ₁₃₁	Am(III) C ₁₄₁	k _j
1			-2	+2	+4					+1	-1				5000
2			-1	+1	+2							-1			1.74
3			-1	+1									-1		0.038
4			+2	-2	-2	+1									6.25
5					+1	-2							-1		3000
6					+4		-1	+2	-1						2.5
7			-1	+1	+4			+1	-1						70
8							-1	+1					-1		8.3
9					+4		-2	+2		+1	-1				7
10					-4			-2	+2	+1	-1				2.25
11					+1		-1	+1				-1			92.1
12	+1	-1	-1	+1											250
13		-1	+2	-1	-4										37
14	-2	+2			+3	-1									7.9

表1 続き

反応式	Pu(VI)	Pu(V)	Pu(IV)	Pu(III)	HNO ₃	HNO ₂	Np(VI)	Np(V)	Np(IV)	U(VI)	U(IV)	HAN	HYd	Am(III)	k _j
	C _{1j}	C _{2j}	C _{3j}	C _{4j}	C _{5j}	C _{6j}	C _{7j}	C _{8j}	C _{9j}	C _{10j}	C _{11j}	C _{12j}	C _{13j}	C _{14j}	
15	-1	+1	+1	-1											276
16	+2	-2			-3	+1									7.15
17					-1	+1									10 ⁻⁴
18					+1	-1									0.02
19					-4		+1	-2	+1						8×10 ⁻⁴
20															9×10 ⁻⁴
21					+5	+1		+2	-2						4.8×10 ⁻⁴
22			+1	-1			-1	+1							1
23			+1	-1	-4			-1	+1						0.0598
24	-1	+1											-2		3.575
25		+1	-2	+1	+4										1.65×10 ⁻³
26	+1	-2	+1		-4										0.345
27					+1	-1						-1			600

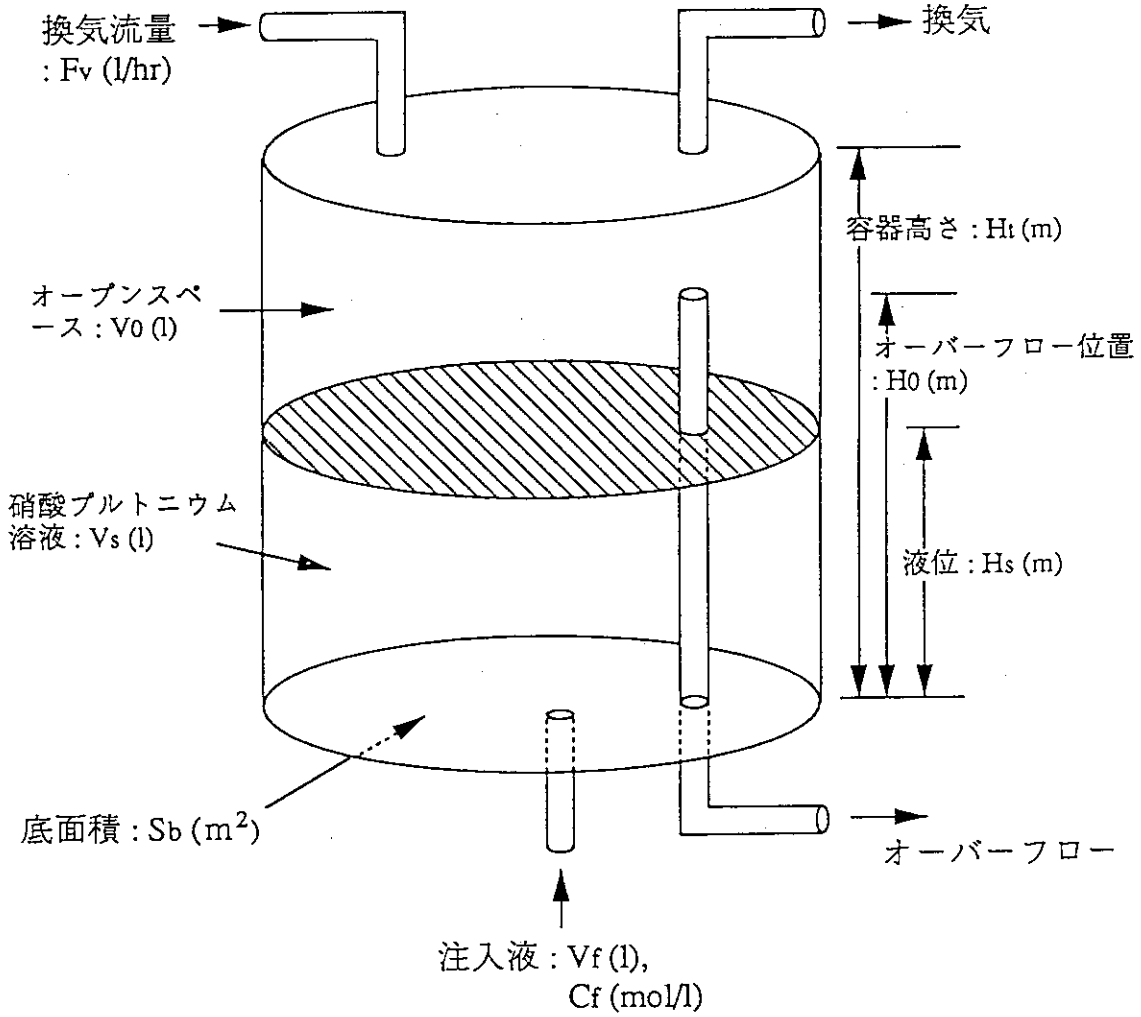


図2 PNST-Nコードにおける計算対象モデル

2.2 PNST-Aコード

2.2.1 概要

プルトニウム溶液内では複雑な酸化還元反応が起こっており、プルトニウムは幾つかの原子価状態をとりながら溶液中に存在している。プルトニウム(IV)は、溶液の酸性度が低い場合、加水分解を受けポリマーを生成することが報告されている^{3) 4) 5) 6) 7)}。



機器の故障や誤操作あるいは注入液調整のミス等により、規格値よりも低い酸性度の注入液(極端な場合には、水や塩基性溶液)が貯槽溶液に加えられると、貯槽溶液の酸性度が低下し、上記のポリマーの形成が引き起こされる危険性がある。プルトニウムポリマー形成と引き続く沈澱の生成によるプルトニウム分布の非均質化は、臨界安全上重要な問題となる。

PNST-Aは、貯槽溶液の酸性度が低下した場合に引き起こされるプルトニウムポリマーの生成を経時的に解析するコードである。またあわせて貯槽溶液中の水素イオン濃度、全プルトニウム濃度及び液位の計算を行う。

2.2.2 解析モデル

(1) 計算対象モデル

PNST-Aで計算対象とする貯槽モデルを図3に示す。貯槽の形状は、PNST-Nで考えた形状と同様に、底面積 S_b (m^2)、容器高さ H_t (m)を有する円筒型のタンクである。注入液は、タンク底面に設けてある注入用配管から溶液中に添加される。液位がオーバーフロー位置 H_o (m)に達するとリレーが作動し液の注入はストップする。PNST-Aでは、溶液を高さ方向のメッシュ分割し、各メッシュ内は完全混合であると仮定する。溶液のメッシュ間の移動は、押し出しモデル(Push-Out)とする。また、最上部のメッシュのみ体積増分を考慮する。メッシュ分割数を n_{max} とすると、メッシュ1段あたりの容積 ΔV (m^3)は、オーバーフロー位置の高さ H_o (m)とタンク底面積 S_b (m^2)を用いて以下の様に表わすことができる。

$$\Delta V = H_o \cdot S_b / n_{max}$$

メッシュ番号1~(n-1)までのメッシュの容積 V_i (i:メッシュ番号)は、 ΔV で一定とする。

$$V_i = \Delta V$$

$$\frac{dV_i}{dt} = 0 \quad (i = 1 \sim (n-1))$$

最上部メッシュ(メッシュ番号:n)のみ以下の範囲で体積の増加を考慮する。

$$\Delta V \leq V_n \leq 2\Delta V$$

$$\frac{dV_n}{dt} = F$$

ここで F (dm^3/hr) は、液注入量である。

V^n が上記の範囲を越えた時点で、メッシュ番号をカウントアップし、メッシュ $n+1$ を設定する。

$$V_{n+1} = V_n - \Delta V$$

$$C_{n+1} = C_n$$

$$n = n + 1$$

ここで、 C_{n+1} と C_n は、それぞれ $n+1$ と n メッシュにおける化学種の濃度である。 n が n_{\max} と等しくなった時点でオーバーフローしたものとし、液の注入が停止する。

(2) ポリマー生成速度式と生成速度定数

Bellらは、プルトニウムポリマーの生成速度式として以下の式を提案している⁴⁾。

$$v_{\text{poly}} = \frac{d[\text{Poly}]}{dt} = k_{\text{poly}} \frac{[\text{Pu(IV)}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (2)$$

また、反応後の溶液中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は、以下の式で与えられるとした。

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0 + 4([\text{Pu(V)}] + [\text{Pu(VI)}]) + 3.6[\text{Poly}] \quad (3)$$

ここで $[\text{Poly}]$ (mol/dm^3) はプルトニウムポリマーの濃度、 k_{poly} はプルトニウムポリマーの生成反応速度定数、そして $[\text{H}^+]_0$ (mol/dm^3) は反応初期における水素イオン濃度である。(3)式ではプルトニウムポリマーが1モル生成される毎に水素イオンが3.6モル溶液中に開放されると仮定している。

プルトニウムポリマーの生成速度は、プルトニウム(IV)の消滅速度に等しいことを考えると、プルトニウム(IV)の消滅速度は(3)式から以下の様に表わすことができる。

$$\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = -k_{\text{poly}} \frac{[\text{Pu(IV)}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (4)$$

プルトニウムポリマーの生成によってプルトニウム(IV)濃度が減少すると、それに伴って他の原子価状態のプルトニウムの濃度も変化する。Costanzoらは、各原子価状態のプルトニウムの濃度変化を測定している³⁾。その結果をみると、IV価以外のプルトニウムの濃度変化はプルトニウム(IV)の濃度変化と比べて、比較的小さいことがわかる。そこで、以下の解析では、IV価以外のプルトニウムの濃度は一定であると仮定する。

さらに、Tothらは、プルトニウム(IV)の2%がプルトニウムポリマーとなるのに要する時間として以下の実験式を示している⁵⁾。

$$t \text{ (hr)} = [\text{Pu}]_{\tau}^{-1.6} [\text{H}^+]_0^{4.6} (7.66 \times 10^{-16}) e^{12300/T} \quad (5)$$

ここで、 $[\text{Pu}]_{\tau}$ (mol/dm^3) は全プルトニウム濃度、 $[\text{H}^+]_0$ (mol/dm^3) は初期硝酸濃度、そして T (K) は溶液の絶対温度である。そこで(5)式の条件を用いて(4)式から k_{poly} を算出すると、以下の式が得られる。

$$k_{\text{poly}} = \{8.77 \times 10^{-3} [\text{H}^+]_0 + 0.035([\text{Pu(V)}] + [\text{Pu(VI)}]) - 0.04[\text{Pu(IV)}]_0\} \times 1.31 \times 10^{15} [\text{Pu}]_{\tau}^{1.6} [\text{H}^+]_0^{-4.6} \exp(X/T) \quad (6)$$

Xは(5)式中の定数12300に対応するパラメータである。(6)式を用いるとプルトリウムポリマーの生成速度 v_{poly} は、以下のように表わすことができる。

$$v_{poly} = \{8.77 \times 10^{-3} [H^+]_0 + 0.035 ([Pu(V)] + [Pu(VI)]) - 0.04 [Pu(IV)]_0\} \times 1.31 \times 10^{15} [Pu]_T^{1.6} [H^+]^{-6.6} \exp(X/T) [Pu(IV)] \quad (7)$$

(7)式を用いたポリマー生成速度の計算結果と実験値との比較の一例を図4に示す。計算には、Costanzoらのデータ³⁾のうち、初期硝酸濃度: $[H^+] = 0.006$ (mol/dm³)、全プルトリウム濃度: $[Pu]_T = 0.009$ (mol/dm³)、温度: $T = 25$ (°C)における実験点のデータを使用した。またパラメータXの効果を観察するために、Xの値を10600、10800そして11000に変化させた。実験値には、計算に用いたものと同じ実験点に基づいて測定されBellらによって報告された結果⁴⁾を用いた。

Xの値が大きくなるにつれて生成速度は小さくなった。このことからポリマー生成量を安全側で計算するためには、Xの値をTothらが示した値12300よりも小さく設定する必要があることが分かった。

(3) 溶液中で考慮する化学種

PNST-Aで考慮する化学種は以下の5種である。

$$\begin{aligned} x_1 &= [H^+] \\ x_2 &= [Pu(IV)] \\ x_3 &= [Pu(V)] \\ x_4 &= [Pu(VI)] \\ x_5 &= [Poly] \end{aligned}$$

溶液中に添加される注入液が塩基性溶液であった場合、注入された塩基と溶液中の酸との間に中和反応が生じる。いま、溶液中の一塩基酸をHA ($A^- = NO_3^-$)、注入された塩基を一酸塩基BOHと考えると、注入液が添加された後の溶液中の電荷均衡は、以下のように表わされる。

$$[H^+] + [B^+] = [OH^-] + [A^-]$$

ここで水のイオン積 K_w を用いると、溶液中の水素イオン濃度は以下のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} [H^+] + [B^+] &= K_w / [H^+] + [A^-] \\ [H^+]^2 + ([B^+] - [A^-])[H^+] - K_w &= 0 \\ x_1 = [H^+] &= \frac{-([B^+] - [A^-]) + (([B^+] - [A^-])^2 + 4K_w)^{0.5}}{2} \quad (8) \end{aligned}$$

K_w は非常に小さい値であるため、 $([B^+] - [A^-]) > 0$ (すなわち溶液の液性が塩基性となった場合)には、計算途中で桁落ちとなり $[H^+] = 0$ となってしまう可能性がある。したがってこの様な場合には(8)式の代わりに以下の分子の有理化の式を用いる。

$$[H^+] = \frac{2K_w}{([B^+] - [A^-]) + (([B^+] - [A^-])^2 + 4K_w)^{0.5}}$$

(4)物質収支式

各メッシュにおける物質収支を以下の様に考える。

$$\begin{aligned} \frac{d x_{1, i}}{d t} &= \frac{F}{V_i} (X_{1, i-1} - X_{1, i}) + 3.6 v_{poly, i} \\ \frac{d x_{2, i}}{d t} &= \frac{F}{V_i} (X_{2, i-1} - X_{2, i}) - v_{poly, i} \\ \frac{d x_{3, i}}{d t} &= \frac{F}{V_i} (X_{3, i-1} - X_{3, i}) \\ \frac{d x_{4, i}}{d t} &= \frac{F}{V_i} (X_{4, i-1} - X_{4, i}) \\ \frac{d x_{5, i}}{d t} &= \frac{F}{V_i} (X_{5, i-1} - X_{5, i}) + v_{poly, i} \end{aligned} \quad (9)$$

ここで i はメッシュ番号である ($i=1 \sim n$)。ただし、 $i=n$ の場合のみ V_i (即ち V_n) は時間 t の関数となる ((2. 計算対象モデル)を参照)。

(5)ポリマー生成速度の上限値の設定

(7)式から計算されるプルトニウムポリマー生成速度 v_{poly} は、貯槽溶液の酸性度の低下により急激に増大することが予想される。 v_{poly} が非常に大きくなると、(9)式の積分から得られるPu(IV)の濃度が負値となる可能性がある。そこで、PNST-Aでは、以下の様に v_{poly} の上限値をコード内で計算する様にプログラミングされている。

(9)式を差分式で表わすと、

$$\frac{\dot{X}_{2, i} - X_{2, i}}{\Delta t} = \frac{F}{V_i} (X_{2, i-1} - X_{2, i}) - v_{poly, i}$$

ここで、 $\dot{X}_{2, i}$ は Δt 後のPu(IV)濃度であり、これを0とすることで、 v_{poly} の上限値 $v_{poly, i, max}$ を定める。すなわち、

$$v_{poly, i, max} = \frac{F}{V_i} (X_{2, i-1} - X_{2, i}) + \frac{X_{2, i}}{\Delta t}$$

(6)常微分方程式の解法

PNST-Aコードでは常微分方程式をRunge-Kutta-Gill(R-K-G)法、またはAdams法によって解く。解法の実行は入力カードによって行う。

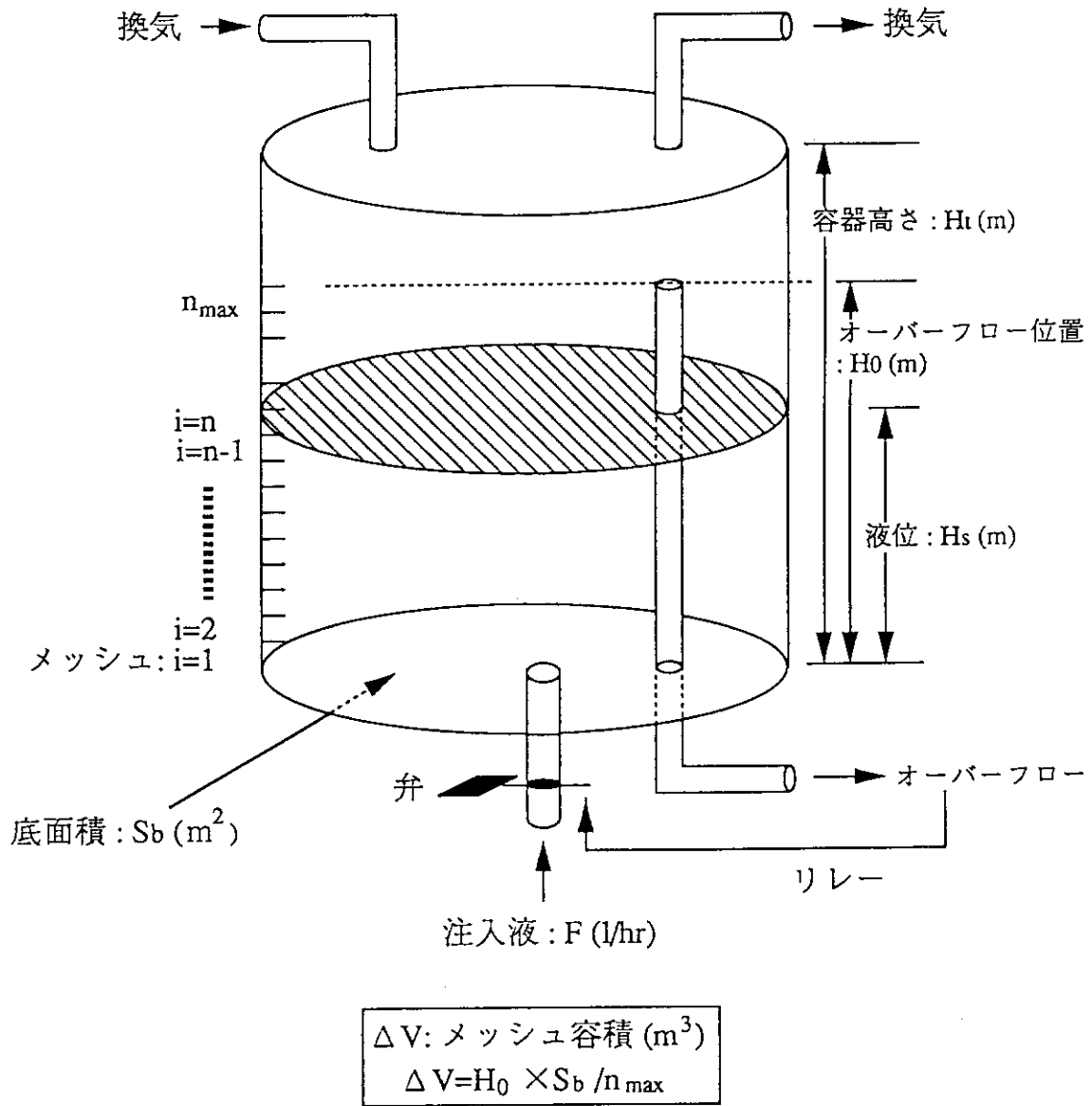


図3 PNST-Aコードにおける計算対象モデル

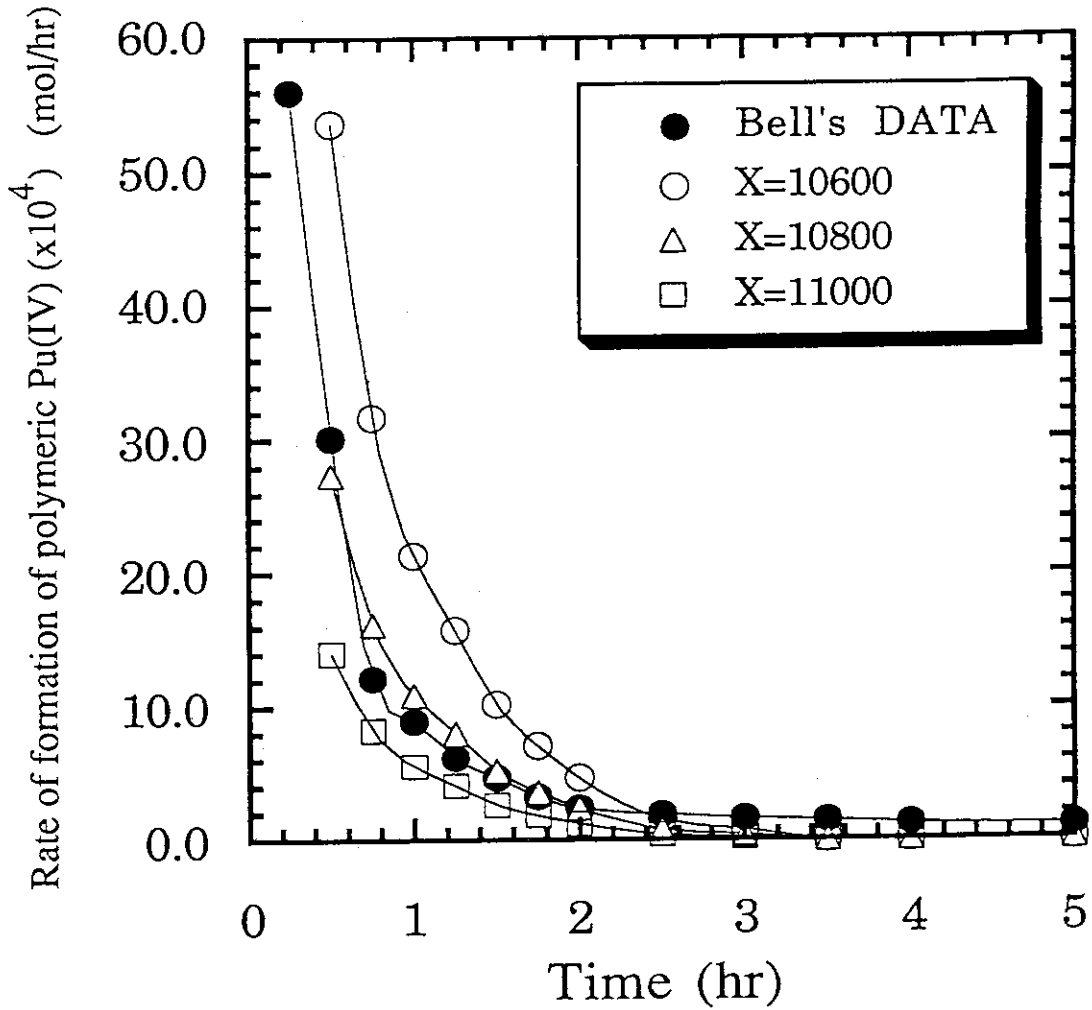


図4 ポリマー生成速度計算結果と実験結果との比較
 初期硝酸濃度： 0.006 (mol/dm³)
 全プルトニウム濃度： 0.009 (mol/dm³)
 温度： 25 (°C)

3. 構成及び入力説明

3.1 コードの構成

図5と図6に、PNST-NコードとPNST-Aコードのシステム構成図を示す。PNSTは、過渡事象解析を行う事象解析コード(PNST-N、PNST-A)と、図形出力を制御する図形出力制御コード(PNST-NG、PNST-AG)とから構成される。

3.2 入力データの説明

3.2.1 入力データの仕様

事象解析コード入力データは書式なし(リスト指示)入力で行い、1つのREAD文に対応するデータを任意カラム、複数カードに記述できる。データ間は、1個以上の空白、あるいは1個のカンマ(前後に数個の空白があってもよい)によって区切ることができる。また第1カラムを*(アスタリスク)としたカードは、コメント文と見なされる。負値を入力する場合には2のべき乗(2^n)の形で入力する。

一方、図形出力制御コード入力データは、書式付き(フォーマット付き)入力で行い定められたカラム内にデータを記述する必要がある。空白は0とは見なされないため、特にデータを右詰めに入力する必要はない。また図形出力制御コード入力データでは、*によるコメント文の指定はできない。

3.2.2 PNST-Nコードの入力データ

(1) 事象解析コード入力データ

カードNo. 1

① CTITL (CH*72)
計算タイトル。 作図タイトルとしても使用される。

カードNo. 2

① H	(R*8)	(hr)
時間刻み幅		
② TE	(R*8)	(hr)
計算終了時間		
③ TP	(R*8)	(hr)
リスト出力間隔		
④ TG	(R*8)	(hr)
作図ファイル出力間隔		
⑤ TV	(R*8)	(hr)
蒸発量計算間隔		

カードNo. 3

① IREST (I*4)
リスタートフラグ =0: 通常計算
=1: リスタート計算(以下データは不用)

カードNo. 4

- ① HT タンクの高さ (R*8) (m)
- ② H0 オーバーフロー位置 (R*8) (m)
- ③ SB タンク底面積 (R*8) (m²)

カードNo. 5

- ① HS 初期液位 (R*8) (m)
- ② CS(i)、i=1~14 初期化学種濃度 (R*8)
 - i=1 : [Pu(VI)] (g/dm³)
 - i=2 : [Pu(V)] (g/dm³)
 - i=3 : [Pu(IV)] (g/dm³)
 - i=4 : [Pu(III)] (g/dm³)
 - i=5 : [HNO₃] (mol/dm³)
 - i=6 : [HNO₂] (mol/dm³)
 - i=7 : [Np(VI)] (g/dm³)
 - i=8 : [Np(V)] (g/dm³)
 - i=9 : [Np(IV)] (g/dm³)
 - i=10: [U(VI)] (g/dm³)
 - i=11: [U(IV)] (g/dm³)
 - i=12: [HAN] (g/dm³)
 - i=13: [Hyd] (g/dm³)
 - i=14: [Am(III)] (g/dm³)
- ③ CV(i)、i=1~4 換気中初期濃度 (R*8)
 - i=1 : [H₂] (mol/dm³)
 - i=2 : [O₂] (mol/dm³)
 - i=3 : [N₂] (mol/dm³)
 - i=4 : [NO₂] (mol/dm³)

カードNo. 6

- ① GH2 H₂の発生G値 (R*8) (1/100ev)
- ② G02 O₂の発生G値 (R*8) (1/100ev)
- ③ GN2 N₂の発生G値 (R*8) (1/100ev)
- ④ GN02 NO₂の発生G値 (R*8) (1/100ev)
- ⑤ EPSG 気体放出率 (R*8) (—)

カードNo. 7

- ① R238 ^{238}Pu の存在比 (R*8) (wt%)
- ② R239 ^{239}Pu の存在比 (R*8) (wt%)
- ③ R240 ^{240}Pu の存在比 (R*8) (wt%)
- ④ R241 ^{241}Pu の存在比 (R*8) (wt%)
- ⑤ R242 ^{242}Pu の存在比 (R*8) (wt%)

カードNo. 8

- ① NFD (I*4)
注入データの数(最大10)。カードNo.9をNFD組作成し入力する。

カードNo. 9

- ① TFD (R*8)
注入時刻 (hr)
- ② VFD (R*8)
注入液量 (dm^3)
- ③ CFD(i)、 $i=1\sim 14$ (R*8)
注入液中の化学種濃度。入力はカードNo.5と同様。

カードNo. 10

- ① FV (R*8)
換気流量 (dm^3/hr)
- ② PH20 (R*8)
水の蒸気圧 (mmHg)
- ③ PHN03 (R*8)
硝酸の蒸気圧 (mmHg)

カードNo. 11

- ① AK(i)、 $i=1\sim 27$ (R*8)
化学反応速度定数 ($\text{ml}\cdot\text{l}\cdot\text{min}$)

(2) 図形出力制御コード入力データ

カード	変数名	FORMAT	型	内 容
1	CTITL	A72	CH*72	作図用タイトル。デフォルトは、事象解析コード入力データ中のCTITL。
2	CFIGT	A72	CH*72	グラフタイトル。2~12はひとまとめにして作図枚数分繰返す。
3	CID	A8	CH*8	図形識別記号。ARGUS用ルーチンにデータを登録する際の識別名

カード	変数名	FORMAT	型	内 容
4	NTYP	I5	I*4	作図タイプ 0 : 時間 v.s. 液位 1 : 時間 v.s. 溶液中濃度 2 : 時間 v.s. 換気中濃度 3 : 時間 v.s. 発生ガス積算量
	NXTP	I5	I*4	x 軸、y 軸の指定 1 : 線形目盛 2 : 対数目盛
	NYTP	I5	I*4	
	NYAS	I5	I*4	y 軸本数。最大2。 NTYP=1の場合で、y 軸に異なった単位((g/dm ³)と(mol/dm ³))の化学種を同一のグラフに作図する場合、NYAS=2とする。NTYP=0,2,3の場合は、NYASは1しか指定できない。
5	NGCT	I5	I*4	グラフにプロットする項目の数。 NTYP=0 : 最大1 NTYP=1 : 最大14 NTYP=2 : 最大4 NTYP=3 : 最大4
6	NGTP	I5	I*4	グラフにプロットする項目の種類 (NTYP=0の場合) NGTP=0:液位 (NTYP=1の場合) NGTP=i:iに対応する溶液中の化学種(2.(2)1参照) (NTYP=2の場合) NGTP=i:iに対応する換気中の化学種(2.(3)参照)
				(NTYP=3の場合) NGTP=i:iに対応する換気中の化学種(2.(3)参照)
7	NXMNO	I5	I*4	x 軸目盛の最小値 $NXMNO \times 10^{NXMN9}$
	NXMN9	I5	I*4	
	NXMX0	I5	I*4	x 軸目盛の最大値 $NXMX0 \times 10^{NXMX9}$ (7中の変数全てが0の時は、自動スケールを行う)
	NXMX9	I5	I*4	
8	CXTTL	A40	CH*40	x 軸のタイトル 空白の場合は、標準タイトルを表示

カード	変数名	FORMAT	型	内 容
9	NYMN01	I5	I*4	1つ目の y 軸目盛の最小値 $NYMN01 \times 10^{NYMN91}$
	NYMN91	I5	I*4	
	NYMX01	I5	I*4	1つ目の y 軸目盛の最大値 $NYMX01 \times 10^{NYMX91}$ (9中の変数全てが0の時は、自動スケールを行う)
	NYMX91	I5	I*4	
10	CYTTL1	A40	CH*40	1つ目の y 軸のタイトル 空白の場合は、標準タイトルを表示
11	NYMN02	I5	I*4	2つ目の y 軸目盛の最小値 $NYMN02 \times 10^{NYMN92}$ 11と12は、NYAS=2の場合のみ、指定を行うこと。
	NYMN92	I5	I*4	
	NYMX02	I5	I*4	2つ目の y 軸目盛の最大値 $NYMX02 \times 10^{NYMX92}$ (11中の変数全てが0の時は、自動スケールを行う)
	NYMX92	I5	I*4	
12	CYTTL2	A40	CH*40	2つ目の y 軸のタイトル 空白の場合は、標準タイトルを表示 11と12は、NYAS=2の場合のみ設定する。

3.2.3 PNST-Aコードの入力データ

(1) 事象解析コード入力データ

カードNo. 1

- ① CTITL (CH*72)
計算タイトル。 作図タイトルとしても使用される。

カードNo. 2

- ① HOVF (R*8) (m)
オーバーフロー位
- ② HO (R*8) (m)
初期液位
- ③ AREA (R*8) (m²)
タンク底面積
- ④ NMAX (I*4) (-)
メッシュの分割数
オーバーフロー位まで、最大100

カードNo. 3

- ① ISOL (I*4) (-)
解法を選択
=0: R-K-G法
=1: Adams法
- ② ILST (I*4) (-)
リスト出力形式
=0: 通常リスト
=1: 詳細リスト(各微係数の出力)
(=2: デバック用)

カードNo. 4

- ① TEND (R*8) (hr)
計算終了時刻
- ② DT (R*8) (hr)
時間刻み幅
- ③ TLST (R*8) (hr)
リスト出力間隔
- ④ TGRP (R*8) (hr)
作図ファイル出力間隔
②~④のパラメータは、負値として与えると2のべき乗(2ⁿ)
と見なされる。

カードNo. 5

- ① PX (R*8) (K)
ポリマー生成パラメータX
- ② PT (R*8) (K)
絶対温度

カードNo. 6

- ① $x_i, i=1\sim 5$ (R*8)
化学種初期濃度
i=1: $M_H (=M_{H, soil} + M_{H, add})$ (mol/dm³)
=2: [Pu(IV)] (g/dm³)
=3: [Pu(V)] (g/dm³)
=4: [Pu(VI)] (g/dm³)
=5: [Poly] (Pu·g/dm³)

カードNo. 7

① NFL (I*4) (-)
 注入データの数

カードNo. 8

① $x_i, i=1\sim 5$ (R*8)
 化学種初期濃度
 考慮する化学種と各濃度単位は、カードNo. 6と同様

② F (R*8) (dm³/hr)
 注入流量

③ T (R*8) (hr)
 注入停止時刻

本カードは、NFLで指定した枚数設定する。時刻0から最初の注入データが採用され、停止時刻に達する毎に以下のデータを採用する。NFL個のデータがすべて終了すると注入は停止する。計算終了まで注入を継続させたい場合には、T=9999のように大きな値を設定する。

(2) 図形出力制御コード入力データ

カード	変数名	FORMAT	型	内 容
1	CTITL	A72	CH*72	作図用タイトル。デフォルトは、事象解析コード入力データ中のCTITL。
2	NSKP	I5	I*4	作図ファイルデータ数が多い場合のスキップ数。データ数が1200以下になるようにする。(通常は1)
3	CFIGT	A72	CH*72	図タイトル。先頭から64文字分だけ表示される。3~8は、作図枚数分だけセットにして入力する。
4	NTYP	I5	I*4	作図タイプ。 =0:時間 v.s. 濃度 =1:メッシュNo. v.s. 濃度
				=2:時間 v.s. ポリマータータル量
	NLXX	3X,I1	I*4	3コラムブランクのあと入力。x、y軸の指定。 =0:線形目盛
	NLYY	I1	I*4	=1:対数目盛
	XLEN	F10.0	R*4	x、y軸の長さ(mm) ただし、 $90 \leq XLEN \leq 270$ 、 $70 \leq YLEN \leq 210$
	YLEN	F10.0	R*4	デフォルト値: XLEN=180、YLEN=140

カード	変数名	FORMAT	型	内 容
5	NOEM	I5	I*4	作図項目の数(最大12)。NTYP=2のとき本カードはブランクカードとする。 >0:メッシュNo.指定 <0:時間指定
	NIEM (i)	I5	I*4	NEOM>0のとき入力。NEOM<0のときは、TIEMを入力する(i=1~NOEM)。 NTYP=0なら空間メッシュNo. NTYP=1なら時間メッシュNo.
	TIEM (i)	F5.0	R*4	NEOM<0のとき入力(hr)。NEOM>0のときは、NIEMを入力する(i=1~NOEM)。 NTYP=1のときのみ有効であり、その場合の時間を直接入力する。直接時間を入力して、その時間に対応するデータが存在しない場合には、指定時間を越えて、最小のデータが採用される。
6	NEEM (i)	5X,I5	I*4	5カラムブランクの後、入力。NTYP=2のとき本カードはブランクカードとする。y軸にプロットする化学種の種類を表わす。 =-1:[H ⁺] = 1:M _H (=M _{H, sol} +M _{H, add}) = 2:[Pu(IV)] = 3:[Pu(V)] = 4:[Pu(VI)] = 5:[Poly]
7	MX00	I5	I*4	x軸の最大値、最小値。MX00、MX99、MXMEのすべてが0の時は、自動スケールとなる。 NLXX=0: MX00×10 ^{MXME} ~ MX99×10 ^{MXME} NLXX=1: 10 ^{MX00} ~ 10 ^{MX99}
	MX99	I5	I*4	
	MXME	I5	I*4	
	CXTTL	5X,A40	CH*40	x軸タイトル。ブランク時は、標準タイトルを表示MXMEに続いて、5カラムブランクの後、入力する。
8	MY00	I5	I*4	y軸の最大値、最小値。MY00、MY99、MYMEのすべてが0の時は、自動スケールとなる。 NLYY=0: MY00×10 ^{MYME} ~ MY99×10 ^{MYME} NLYY=1: 10 ^{MY00} ~ 10 ^{MY99}
	MY99	I5	I*4	
	MYME	I5	I*4	
	CYTTL	5X,A40	CH*40	y軸タイトル。ブランク時は、標準タイトルを表示MYMEに続いて、5カラムブランクの後、入力する。

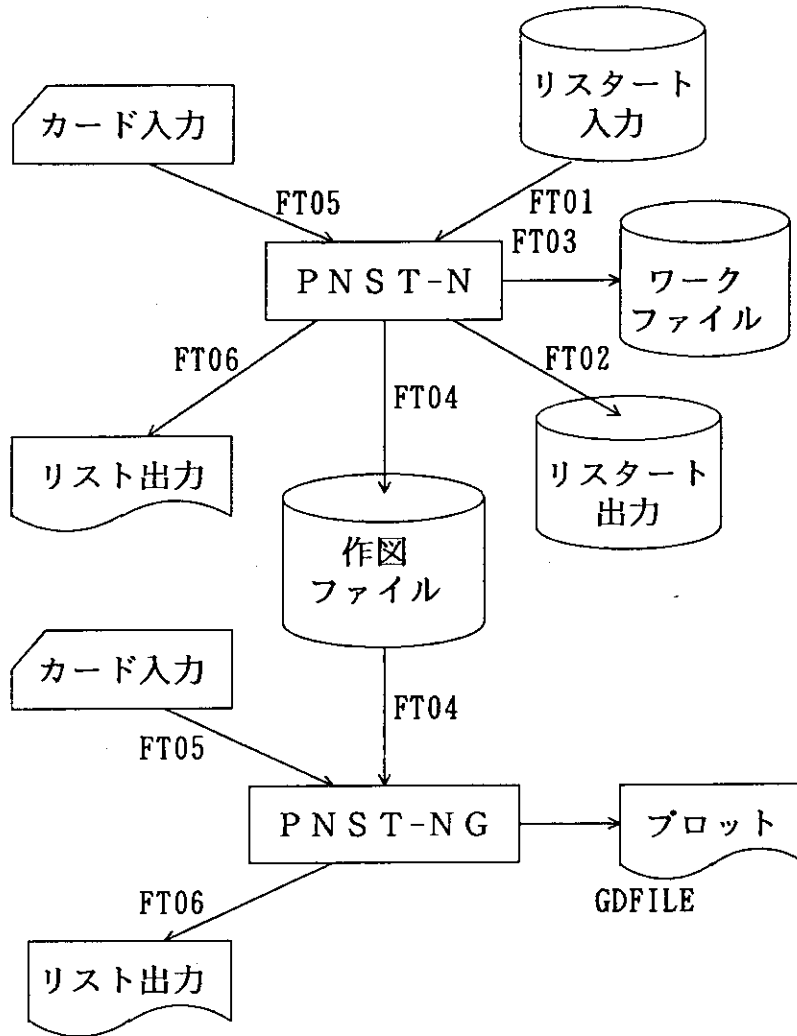


図5 PNST-Nコードシステム構成図

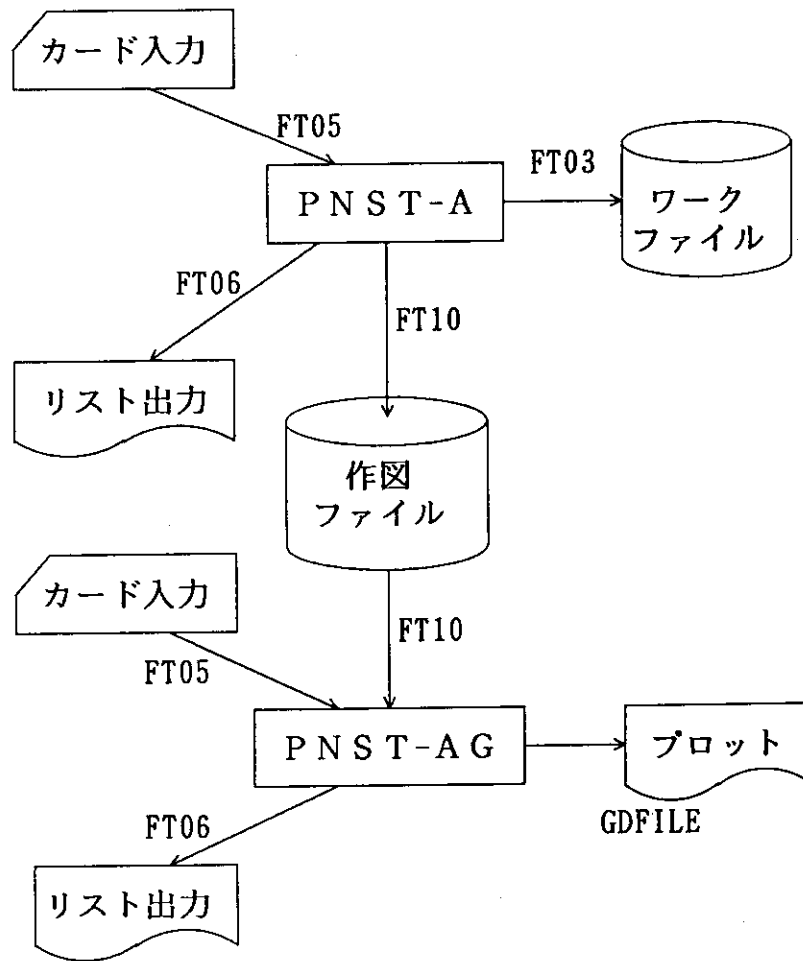


図6 PNST-Aコードシステム構成図

4. サンプル計算

4.1 サンプル問題

4.1.1 PNST-Nコード

(1) タンク形状

容器高さ H_t : 4.0 (m)、 容器底面積 S_b : 0.25 (m²)
 初期溶液液位 H_s : 1.5 (m)、 オーバーフロー位置 H_o : 2.0 (m)

(2) 初期溶液組成

[Pu(IV)] : 1.0×10^{-4} (g/dm³)、 [Pu(V)] : 1.0×10^{-6} (g/dm³)
 [Pu(VI)] : 1.0×10^{-6} (g/dm³)、 [H⁺] : 3.0 (mol/dm³)

(3) 放射線分解ガスの発生

$G(H_2)$: 4.0×10^{-2} (1/100ev)、 $G(O_2)$: 2.0×10^{-1} (1/100ev)
 $G(N_2)$: 3.0×10^{-1} (1/100ev)、 $G(NO_2)$: 2.5×10^{-1} (1/100ev)
 ϵ_g : 1.0 (—)

(4) 注入液添加条件

注入液添加量 : 2.0 (dm³/hr) (2時間毎に4.0 (dm³)添加)
 注入液組成 : 3.0 (mol/dm³) 硝酸

(5) 換気条件

換気流量 F_v : 5.0×10^4 (dm³/hr)、 水の蒸気圧 : 23.8 (mmHg)
 硝酸の蒸気圧 : 5.2 (mmHg)

4.1.2 PNST-Aコード

(1) 貯槽タンク形状、初期溶液組成

PNST-Nにおける値と同じ

(2) 注入液添加条件

注入液添加量 : 2.0 (dm³/hr)
 注入液組成 : 初期溶液組成のプルトニウムを含む溶液とともに4.0 (N) 塩基性溶液を添加

(3) ポリマー生成パラメータ

X : -10600
 T : 298 (°C)

4.2 入力データ例

4.2.1 PNST-Nコード

(1)事象解析コード入力データ

```

*1.TITLE
  SAMPLE CALCULATION DATA
*
*2.TIME CONTROL
* TIME WIDTH   END TIME   LIST STEP   OUTPUT STEP   VA.CAL.STEP
  -15          10.000    1.000      -5            0.500
*
*3.RESTART FLAG ( 0:FIRST / 1:RESTART )
  0
*
*4.TANK DATA
* TANK.H      OVER FLOW LEV   AREA OF BASE OF TANK
  4.000      2.000          2.5D-1
*
*5.CONCENTRATION DATA
* INIT WATER LEV
  1.500
* INIT SOLUTION CONCENTRATION
* PU(6)      PU(5)      PU(4)      PU(3)      H          HNO2      NP(6)
  1.0D-6     1.0D-6     1.0D-4     0.000     3.000     0.000     0.000
* NP(5)      NP(4)      U(6)      U(4)      HAN        HYD        AM
  0.000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000
* INIT VENTILATION CONCENTRATION
* H2         O2         N2         NO2
  0.000     0.000     0.000     0.000
*
*6.G-VALUE
* GH2       G02       GN2       GNO2       EPSG
  4.0D-2    2.0D-1    3.0D-1    2.5D-1    1.000
*
*7.PU COMPOSITION
* R238      R239      R240      R241      R242
  1.000     75.000   15.000   7.000     2.000
*
*8.ADDING SOLUTION CONTROL
* NUMBER OF ADDING TIME
  4
*
*9.ADDING SOLUTION DATA
* ADDING TIME (1)
  2.000
* VOLUME OF ADDING SOLUTION
  4.000
* INJECT CONCENTRATION
* PU(6)      PU(5)      PU(4)      PU(3)      H          HNO2      NP(6)
  0.000     0.000     0.000     0.000     3.000     0.000     0.000
* NP(5)      NP(4)      U(6)      U(4)      HAN        HYD        AM
  0.000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000
*
* ADDING TIME (2)
  4.000
* VOLUME OF ADDING SOLUTION
  4.000
* INJECT CONCENTRATION
* PU(6)      PU(5)      PU(4)      PU(3)      H          HNO2      NP(6)
  0.000     0.000     0.000     0.000     3.000     0.000     0.000
* NP(5)      NP(4)      U(6)      U(4)      HAN        HYD        AM
  0.000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000
*
* ADDING TIME (3)
  6.000
* VOLUME OF ADDING SOLUTION
  4.000
* INJECT CONCENTRATION

```

```

* PU(6)      PU(5)      PU(4)      PU(3)      H          HNO2      NP(6)
  0.000      0.000      0.000      0.000      3.000      0.000      0.000
* NP(5)      NP(4)      U(6)       U(4)       HAN        HYD       AM
  0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
*
* ADDING TIME (4)
  8.000
* VOLUME OF ADDING SOLUTION
  4.000
* INJECT CONCENTRATION
* PU(6)      PU(5)      PU(4)      PU(3)      H          HNO2      NP(6)
  0.000      0.000      0.000      0.000      3.000      0.000      0.000
* NP(5)      NP(4)      U(6)       U(4)       HAN        HYD       AM
  0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
*
*10. VENTILATION DATA
* VEN FLOW   STEAM PRESSURE OF WATER   STEAM PRESSURE OF HNO3
  5.0D+04    23.8D0                    5.2D0
*
*11. VELOCITY CONSTANT
* K1         K2         K3         K4         K5         K6
  5.0D+03    1.74D0     0.038D0    6.25D0     3.0D+04    2.5D0
* K7         K8         K9         K10        K11        K12
  70.000     8.3D0     7.0D0     2.25D0     92.1D0     250.000
* K13        K14        K15        K16        K17        K18
  37.000     7.9D0     276.0D0   7.15D0     1.0D-04    0.02D0
* K19        K20        K21        K22        K23        K24
  8.0D-04    9.0D-04    4.8D-04    1.0D0     0.0598D0   3.575D0
* K25        K26        K27
  1.65D-03    0.345D0    600.0D0
  
```

(2) 図形出力制御コード入力データ

```

SAMPLE CALCULATION RESULTS
CHANGE OF LIQUID LEVEL
MREP1
  0   1   1   1
  1
  0
  0   0   0   0
TIME (HR)
  1   0   2   0
LIQUID LEVEL (M)
CHANGE OF GASES CONCENTRATION IN VENTILATION
MREP2
  2   1   2   1
  4
  1   2   3   4
  0   0   0   0
TIME (HR)
  0   0   0   0
CONCENTRATION (ML/L)
CHANGE OF CONCENTRATION OF SOLUTE
MREP3
  1   1   1   1
  4
  1   2   3   4
  0   0   0   0
TIME (H)
  0   0   0   0
CONCENTRATION (G/L)
CHANGE OF CONCENTRATION OF HNO3 AND HNO2
MREP4
  1   1   1   1
  2
  5   6
  0   0   0   0
TIME (H)
  0   0   0   0
  
```

```

CONCENTRATION (MOL/L)
CHANGE OF TOTAL VOLUME OF RELEASED GASES (ML)
MREPS
  3   1   2   1
  4
  1   2   3   4
  0   0   0   0
TIME (H)
  0   0   0   0
VOLUME OF RELEASED GAESE(ML)

```

4.2.2 PNST-Aコード

(1) 事象解析コード入力データ

```

*1.TITLE CARD
SAMPLE CALCULATION DATA
*
*2.TANK DATA
* OVER LVL  INIT LVL  B-AREA  MESH NO.
  2.0      1.5      0.25    50
*
*3.RUN CONTROL-1
* SOLUTION TYPE (0=R-K-G, 1=ADAMS)  LIST OPTION (0=NORMAL,1=DETAIL)
  0                                           1
*
*4.RUN CONTROL-2
*  CALC.END TIME      DT      LIST INT.  FILE INT.
  10.0      -11      1.0      -4
*
*5.POLYMERIZATION DATA
  -10600.0      298.0
*
*6.INITIAL SOLUTION DATA
*  <MH>      <PU(4)>  <PU(5)>  <PU(6)>  <POLY>
  3.0      1.0D-04  1.0D-06  1.0D-06  0.0
*
*7.ADDING SOLUTION DATA
* INLET FLOW DATA
*  NO.
  1
*
*  <MH>      <PU(4)>  <PU(5)>  <PU(6)>  <POLY>  -RATE-  END TIME
  -1.0      1.0D-4  1.0D-6  1.0D-6  0.0      2.0      9999

```

(2) 図形出力制御コード入力データ

```

SAMPLE CALCULATION RESULTS
  1
POLYMER CONCENTRATION IN MESH NO. 1-20
  0  01
  5  1  5  10  15  20
  0  5  5  5  5  5
  0  0  0  TIME (HR)
-13 -2  0  CONCENTRATION OF PU-POLYMER (G/L)
TOTAL AMOUNT OF POLYMER AT TIME 0-15
  2  01
  5  5  5  5  5
  0  0  0  TIME (HR)
  0  0  0  TOTAL AMOUNT OF POLYMER (G)
H+ ION CONCENTRATION
  0  01
  5  1  5  10  15  20
  0  -1 -1 -1 -1 -1
  0  0  0  TIME (HR)
-14  2  CONCENTRATION OF H+ (MOL/L)

```

4.3 計算結果

PNST-Nコードの計算結果のうち、プルトニウム溶液液位、放射線分解ガスの気相中濃度、各原子価状態のプルトニウム濃度の経時変化を図7～図9に示す。注入液の添加によって、水と硝酸の蒸発による液位の低下が補償されたため、液位はほぼ一定の状態推移した。気相中の各放射線分解ガスの濃度は、計算開始直後は急激に増大するが、気相の換気によってその後ほぼ一定の値となった。Pu(III)とPu(V)の濃度は、計算開始直後に急激に低下したのに対し、Pu(VI)の濃度は増大した。またPu(IV)の濃度は、ほぼ一定であった。

図10～図12に、PNST-Aの計算結果のうち、各計算メッシュにおける水素イオン濃度の経時変化と、各計算メッシュにおけるプルトニウムポリマー濃度の経時変化、さらに全ポリマー生成量の経時変化を示す。塩基性溶液の添加によって、特に、メッシュ1における水素イオン濃度が低下し、その結果としてポリマーの生成が引き起こされている。メッシュ番号が大きくなるにつれて、ポリマー生成の立上りに、時間遅れが認められる。

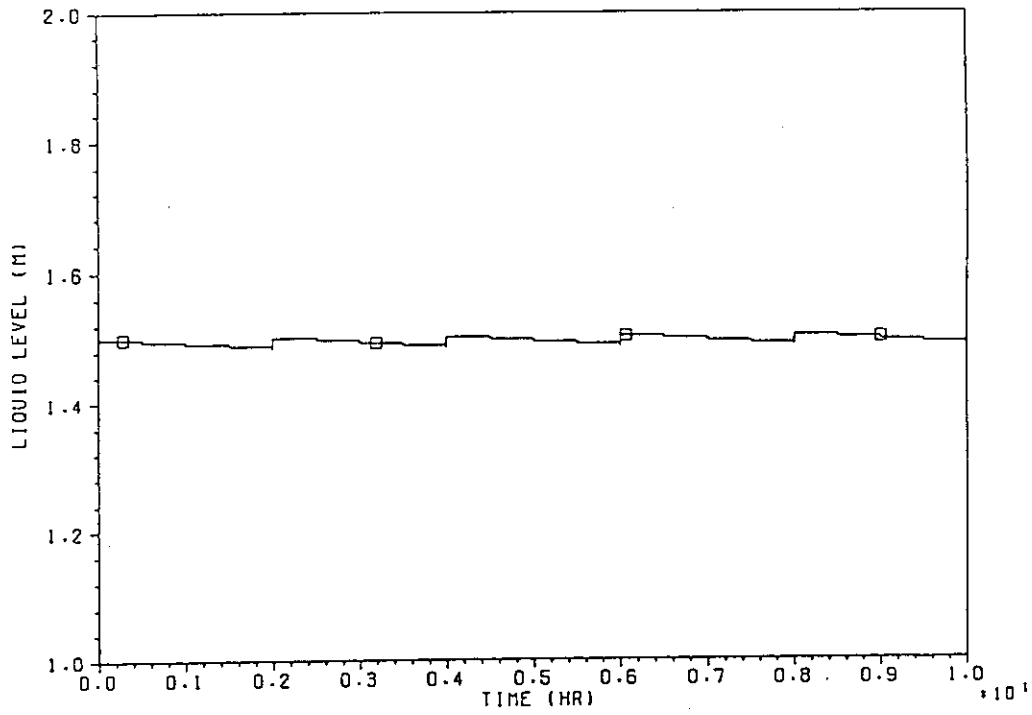


図7 液位の経時変化(PNST-N)

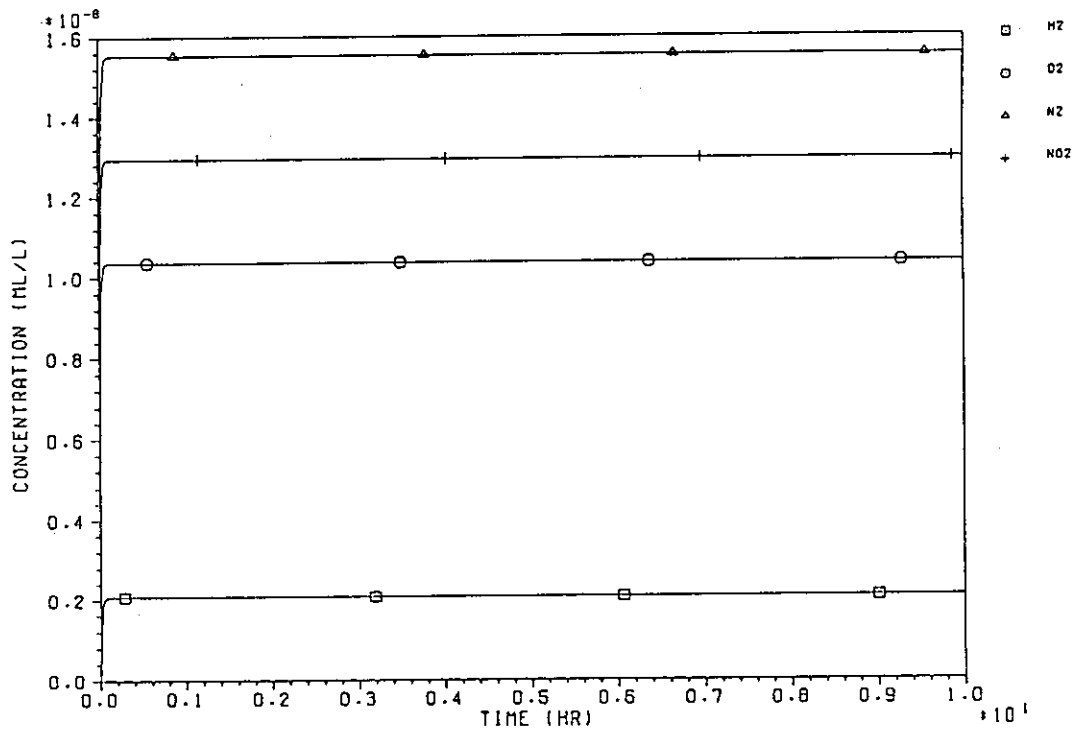


図8 気相中における放射線分解ガス濃度の経時変化(PNST-N)

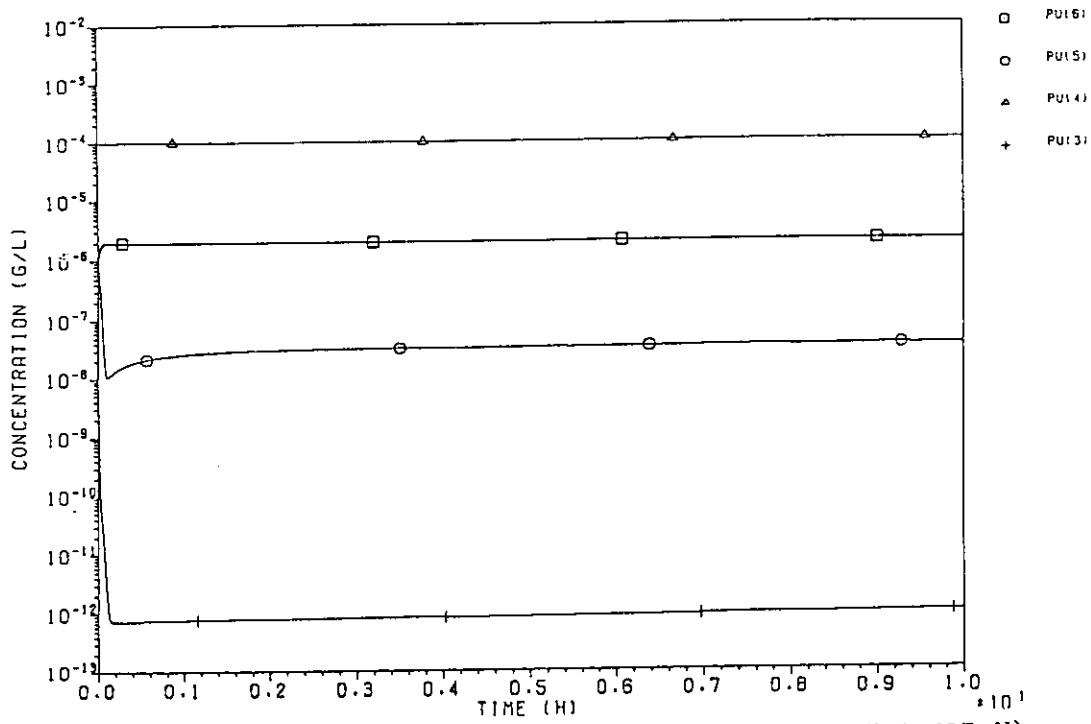


図9 各原子価状態におけるプルトニウム濃度の経時変化(PNST-N)

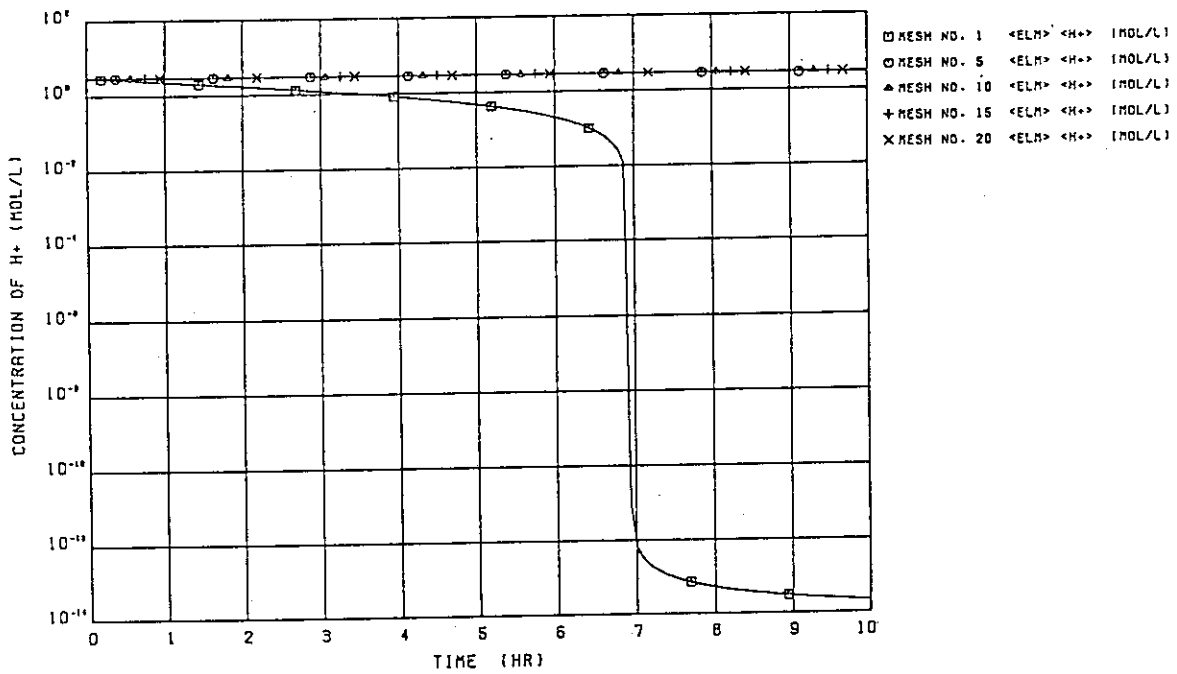


図10 水素イオン濃度の経時変化(PNST-A)

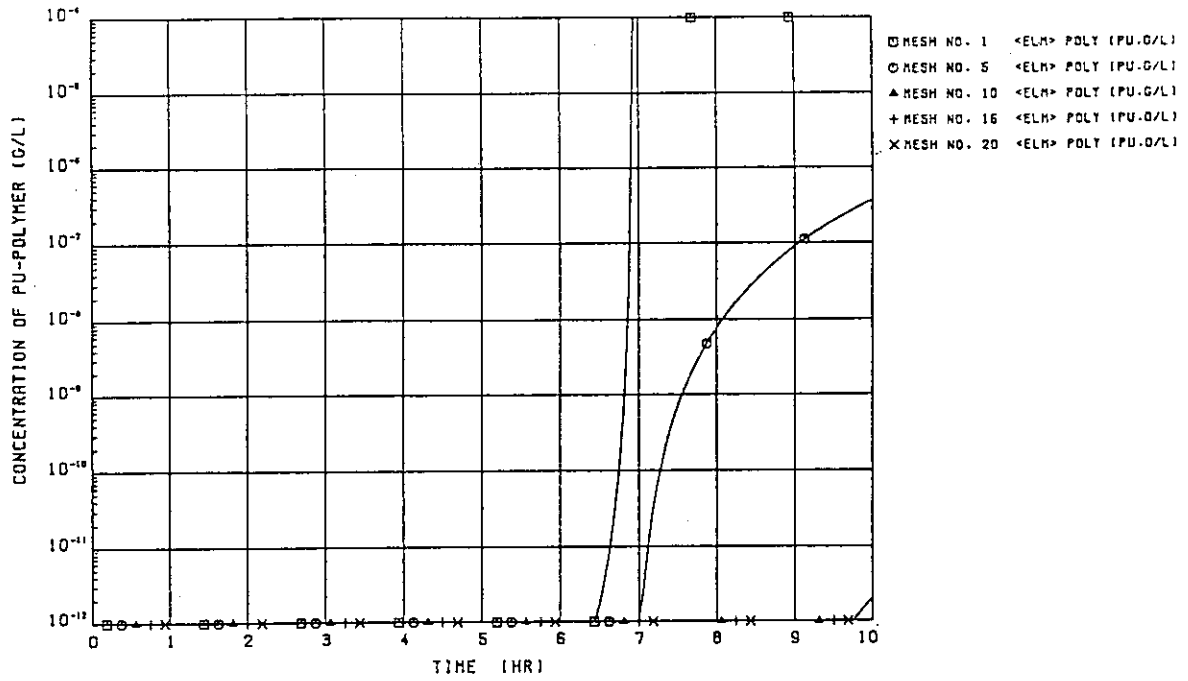


図11 プルトニウムポリマー濃度の経時変化(PNST-A)

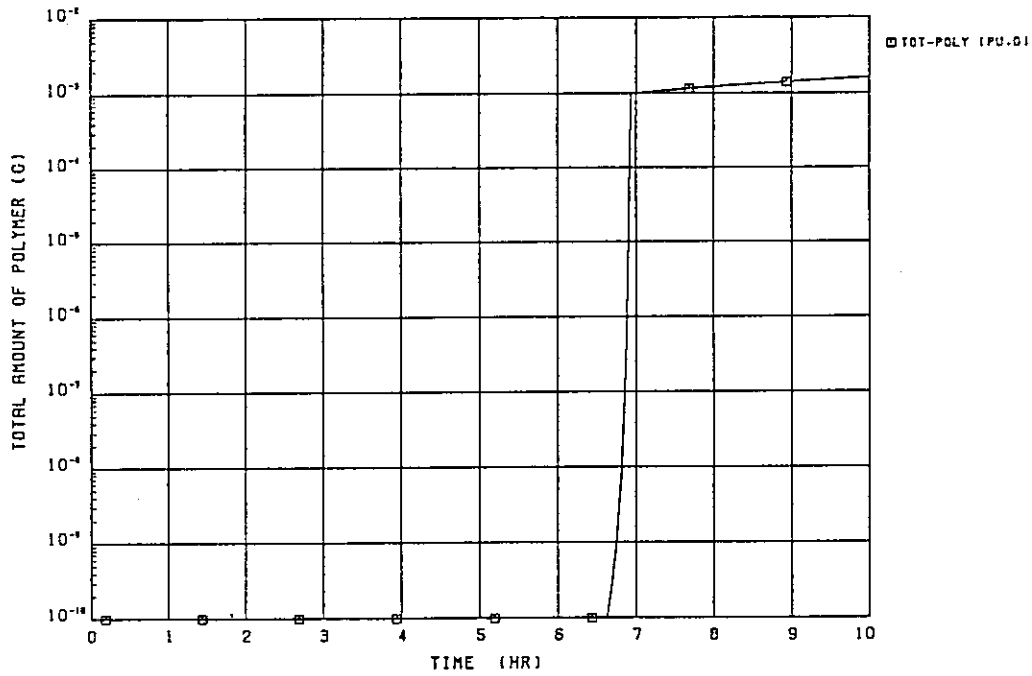


図12 全プルトニウムポリマー生成量の経時変化(PNST-A)

5. 結 言

再処理工程の内、プルトニウム溶液貯槽工程を取り上げ、同工程における平常時と異常時における安全性を総合的に評価する計算コードPNSTの開発をおこなった。PNSTは、再処理施設の総合的な安全性評価コードシステムREPRO-ACEのうち、異常過渡事象解析コードの一部として位置付けられる。

今後は以下の点に着目して、バージョンアップを図っていく予定である。

(1)放射線分解ガス放出挙動計算の精度向上 (PNST-N)

現在は、各放射線分解ガス毎にG値を与えることで、ガスの発生を模擬している。このようなモデルにおいては、いかに最適なG値を設定するかが重要な問題となる。したがって、文献調査等を行い、計算対象とする条件(硝酸濃度、温度、共存元素等の条件)に最も適合したG値データを蓄積しておく必要がある。また気相への放出については、単に放出割合を掛けることで計算しているに過ぎない。現象に即した計算モデルをプログラミングする必要がある。

(2)プルトニウムポリマー生成計算の精度向上 (PNST-A)

プルトニウムポリマーの生成に対する、ウランを始めとした共存イオンの影響⁷⁾が報告されている。そのような溶液の諸条件をパラメータとした、さらに精度の高いポリマー生成速度式をプログラミングする必要がある。

(3)他の計算コードとの接続

現在、REPRO-ACEコードシステム内で、平行して開発されている他の計算コード、特にソースターム解析コード(放射線分解評価コード:REACT-R)との接続を行い、計算コード間の有機的な接続を図る。

(4)コードの検証

検証実験を行い、その実験結果を基に何等かのベンチマーク問題を設定し、検証計算を行っていく必要がある。

謝 辞

本報告書の作成にあたり、貴重な御助言を頂いた日本原子力研究所 燃料サイクル安全評価研究室長 野村 靖氏およびプロセス化学研究室 桜井 聡氏に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 西尾軍治、阿部 仁、内藤倣孝、"再処理施設における事故時放射性物質移行解析コードTRANS-ACEの開発"、JAERI-M 89-014 (1989)。
- 2) 阿部 仁、館盛勝一、鈴木伸一、内藤倣孝、"高レベル廃液貯槽における異常事象解析コードHLSTの開発"、JAERI-M 91-203 (1991)。
- 3) D.A.Costanzo, R.E.Biggers and J.T.Bell, "Plutonium Polymerization-I", J.Inorg.Nucl.Chem., Vol.35, p609-622 (1973)。
- 4) J.T.Bell, D.A.Costanzo and R.E.Biggers, "Plutonium Polymerization-II", J.Inorg.Nucl.Chem., Vol.35, p623-628 (1973)。
- 5) L.M.Toth and K.E.Dodson, "Plutonium(IV) Hydrous Polymer Chemistry", CONF-850610--43 (1985)。
- 6) A.Brunstad, "Polymerization and Precipitation of Plutonium(IV) in Nitric Acid", Ind.Eng.Chem., Vol.51, p38-40 (1959)。
- 7) L.M.Toth, H.A.Frindman and M.M.Osborne, "Aspects of Plutonium(IV) Hydrous Polymer Chemistry", J.Am.Chem.Soc., p231-240 (1983)。
- 8) S.Tachimori, "Numerical Simulation for Chemical Reactions of Actinide Elements in Aqueous Nitric Acid Solution", J.Nucl.Sci.Technol., Vol.28, No.3, p218-227 (1991)。

謝 辞

本報告書の作成にあたり、貴重な御助言を頂いた日本原子力研究所 燃料サイクル安全評価研究室長 野村 靖氏およびプロセス化学研究室 桜井 聡氏に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 西尾軍治、阿部 仁、内藤倣孝、"再処理施設における事故時放射性物質移行解析コードTRANS-ACEの開発"、JAERI-M 89-014 (1989)。
- 2) 阿部 仁、館盛勝一、鈴木伸一、内藤倣孝、"高レベル廃液貯槽における異常事象解析コードHLSTの開発"、JAERI-M 91-203 (1991)。
- 3) D.A.Costanzo, R.E.Biggers and J.T.Bell, "Plutonium Polymerization-I", J.Inorg.Nucl.Chem., Vol.35, p609-622 (1973)。
- 4) J.T.Bell, D.A.Costanzo and R.E.Biggers, "Plutonium Polymerization-II", J.Inorg.Nucl.Chem., Vol.35, p623-628 (1973)。
- 5) L.M.Toth and K.E.Dodson, "Plutonium(IV) Hydrous Polymer Chemistry", CONF-850610--43 (1985)。
- 6) A.Brunstad, "Polymerization and Precipitation of Plutonium(IV) in Nitric Acid", Ind.Eng.Chem., Vol.51, p38-40 (1959)。
- 7) L.M.Toth, H.A.Frindman and M.M.Osborne, "Aspects of Plutonium(IV) Hydrous Polymer Chemistry", J.Am.Chem.Soc., p231-240 (1983)。
- 8) S.Tachimori, "Numerical Simulation for Chemical Reactions of Actinide Elements in Aqueous Nitric Acid Solution", J.Nucl.Sci.Technol., Vol.28, No.3, p218-227 (1991)。