

公開資料

JNC TJ1400 99-005

微量生成物のプロセス内挙動に関する研究(Ⅲ)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

1999年2月

埼玉大学工学部応用化学科

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1194,
Japan

核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
1999

公開資料
JNC TJ 1400 99-005
1999年2月

微量生成物のプロセス内挙動に関する研究（Ⅲ）
(核燃料サイクル開発機構研究委託内容報告書)

松本 史朗*

要　旨

再処理プロセスの運転において生成、消滅する微量成分、特にアジ化水素酸のプロセス内挙動について数値シミュレーションによる検討を行った。

アジ化水素酸のマスフローシミュレーションについて、前年度までに開発されたコードに、放射線およびテクネシウムの存在下でのヒドラジンと硝酸イオンとの反応によるアジ化水素酸の生成およびその分解を組み込み、抽出器の全体での物質収支式を解くように改良を行った。またシミュレーションに使用するモデルプラントについても現実に近い条件を設定して検討した。

シミュレーションの結果、溶媒洗浄工程廃液中のアジ化水素酸の濃度はプロセスの値とほぼ一致しており、その値は安全基準と考えている濃度の 1/10 であることを示している。

本報告書は、埼玉大学工学部応用化学科が、核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究の成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所 安全管理部 安全工学グループ

* 埼玉大学 工学部 応用化学科

The Research on the Behavior of the Minor Products
in the PUREX Process

Shiro Matsumoto*

Abstract

On the operation of reprocessing process, the examination by numerical simulation of the behavior in the process of forming and extinguishing minor constituent, such as hydrazoic acid, was carried out.

The improvement was carried out on mass flow simulation of the hydrazoic acid, in order to include the generation and decomposition of the hydrazoic acid by the reaction of nitrate ion and hydrazine under the existence of technetium and radiation in the code developed the last year, and in order to solve the material balance style in the whole of the extractor.

And, on the model plant used for the simulation, it was examined by setting closely actual condition.

It was shown that as a result of the simulation, the concentration of the hydrazoic acid in liquid waste of the solvent cleaning process almost agrees with the value of the process, and these value were 1/10 of the concentration considered to be a safety standard.

This work was performed by Department of Applied Chemistry, Saitama University under contract with Japan Nuclear Cycle Development Agency.

JNC Liaison : Safety Engineering Group, Health and Safety Division, Tokai Works.

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University

目次

1 章 緒言	1
2 章 計算モデル	2
2.1 ; 計算コードの構成	2
2.2 ; 計算モデル	2
2.3 ; アジ化水素酸の生成および消滅反応	3
2.4 ; 放射線分解によるアジ化水素酸の生成・消滅反応	4
2.5 ; アジ化水素酸の分配係数	5
2.6 ; 計算コードのアルゴリズム	6
3 章 計算方法	10
4 章 結果と考察	15
5 章 結言	25
6 章 参考文献	26
付録 核燃料再処理プロセスフローシート作成および解析 システム COMPAS の開発	

1章 緒言

アジ化水素酸は、Purex 法再処理プロセスにおいて主としてヒドラジンと亜硝酸との反応により生成する⁽¹⁾。ヒドラジンは、U-Pu 分配工程およびPu 精製工程において Pu(IV)の還元時に生成する亜硝酸の除去剤として使用され、それらの工程を安定に運転するために不可欠な試薬である。そのため、Purex 法再処理ではアジ化水素酸は必ず生成する。このアジ化水素酸は、それ自身が爆発性を有するだけでなく、それと金属との反応で生成する金属アザイドもまた爆発しやすい化合物である⁽²⁾。そのため、アジ化水素酸は再処理施設の火災・爆発事故の原因の一つとして考えられている。

近年、WAK 再処理プラントの解体時に、オフガス系統の配管より大量の硝酸アンモニウムが発見された⁽³⁾。硝酸アンモニウムは、爆発の原料となる極めて危険な物質であり、この蓄積はプラントの爆発事故を招く可能性がある。レポート⁽³⁾によると、硝酸アンモニウムは Purex 法再処理プロセスに使用する試薬から直接生成するとは考えられず、アジ化水素酸から間接的に生成したのではないかと推定されている。これまででもアジ化水素酸が直接的あるいは間接的に原因となる事故のシナリオはいくつか考えられてきたが、 WAK 再処理プラント解体時の報告のように、アジ化水素酸が今後新たな事故原因として具体化してくる可能性もあるため、アジ化水素酸の再処理プロセス内での挙動を十分把握しておく必要がある。

これまでの研究において、実際のプラントをモデルとした数値シミュレーションが行われたが、シミュレーションの結果と実際の数値との間に大きな隔たりが見られた。

そこで本研究では、実際の数値に近付くためにどのパラメーターが影響するかを調べ、その結果について考察し今後の研究をすすめるための問題および課題の摘出を行った。

2章 計算モデル

本研究では、昨年度に既存の抽出挙動評価コードである Revised MIXSET⁽⁴⁾をもとにアジ化水素酸を取り扱う事ができる様に開発された計算コードを用いて、計算を行った。以下にその計算コードについて記述する。

2.1 計算コードの構成

本研究で使用したコードは、ミキサセトラ型抽出器を対象とし、定常状態における抽出器出口でのアジ化水素酸の濃度の計算を行う。このコードは、二つの部分により構成される。一つ目は、今まで主に取り扱われてきた成分(U(IV), U(VI), Pu(IV), Pu(III), HNO₃, HAN, HNO₂ および N₂H₄) の抽出挙動を計算する部分であり、Revised MIXSET(以下、単に MIXSET と呼ぶ)を使用する。二つ目は、アジ化水素酸の生成および抽出挙動を計算する部分である。ここでは、抽出器全体についてアジ化水素酸の物質収支式を解き、抽出器出口における水相および有機相それぞれのアジ化水素酸の濃度を求める。

MIXSET では、抽出器における水相・有機相それぞれの入口での流量、各成分の濃度、Pu(IV)還元剤の種類、抽出器の寸法およびステージ数を与えると、MIXSET に組み込まれた酸化還元反応により抽出器全体での各成分の生成量・消失量が出力される。その得られた出力をもとに、次のアジ化水素酸抽出挙動の計算部分において、アジ化水素酸の生成量を算出し、抽出器全体でのアジ化水素酸の物質収支を満足する様に水相・有機相それぞれの抽出器出口でのアジ化水素酸濃度が計算される。

2.2 計算モデル

ここでは、MIXSET 部分の計算モデルについては省略し、アジ化水素酸の生成・抽出挙動を計算する部分についてのみ説明を行う。この計算モデルにおいてアジ化水素酸の抽出挙動は、他の成分の抽出挙動に影響しないものとして仮定されている。

アジ化水素酸の生成・抽出挙動を計算する部分では、抽出器全体でのアジ化水素酸の物質収支式を解き、次にアジ化水素酸の分配係数を求める。この分配係数に従って、水相・有機相それぞれの抽出器出口におけるアジ化水素酸濃度を求める。図 2-1 に抽出器全体のアジ化水素酸の物質収支を示す。有機相および水相から流入、また抽出器内で生成したアジ化水素酸は、所定の分配係数に従って水相・有機相それぞれの出口へと流出する。またこの間にアジ化水素酸の気相側への移行は起こらないと仮定する。これにより、工程内の溶液中に存在するアジ化水素酸の最大量を推定することができる。

次に、抽出器全体でのアジ化水素酸の物質収支式を示す。

$$\begin{aligned} Q_{\text{aq,in}}[\text{HN}_3]_{\text{aq,in}} + Q_{\text{org,in}}[\text{HN}_3]_{\text{org,in}} + \Delta R_{\text{HN}_3} \\ = Q_{\text{aq,out}}[\text{HN}_3]_{\text{aq,out}} + Q_{\text{org,out}}[\text{HN}_3]_{\text{org,out}} \end{aligned} \cdots(2-1)$$

$$D_{\text{HN}_3} = [\text{HN}_3]_{\text{org,out}} / [\text{HN}_3]_{\text{aq,out}} \cdots(2-2)$$

ここで	Q	；	体積流量	(l/hr)
	$[\text{HN}_3]$	；	アジ化水素酸の濃度	(mol/l)
	ΔR_{HN_3}	；	アジ化水素酸の発生量	(mol/hr)
	D_{HN_3}	；	アジ化水素酸の分配係数	(—)

添字：	in	=	入口
	out	=	出口
	aq	=	水相
	org	=	有機相

2.3 アジ化水素酸の生成・消滅反応

アジ化水素酸は再処理工程内で主にヒドラジンと亜硝酸との反応により生成する⁽¹⁾。



また、放射線あるいはTcが存在するとヒドラジンと硝酸イオンとの反応からもアジ化水素酸が生成する⁽⁵⁾。



アジ化水素酸は式(2-4)で生成した N_2H_3^+ によって NH_4^+ および N_2 へと分解される⁽⁶⁾。

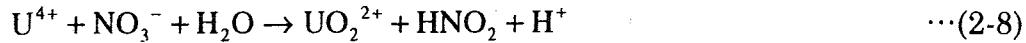
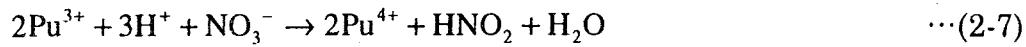


式(2-3), (2-4)で生成したアジ化水素酸の一部は、TBPに抽出され有機相側へと移行する。水相中に残ったアジ化水素酸は、亜硝酸と反応し N_2O および N_2 へと分解する。



ヒドラジンはTBPに抽出されないため、それがPurexプロセスの他の工程に拡散することなく、硝酸ヒドラジン水溶液として供給される抽出工程にのみ存在する。そのため、式(2-3), (2-4)の反応はU-Pu分配工程およびPu精製工程にのみおり、その他の工程においてアジ化水素酸が生成することはない。

一方亜硝酸は、共除染工程、U-Pu分配工程さらにはUおよびU(IV)の再酸化反応である式(2-7),(2-8)によってからも生じるものである。



式(2-3)の反応は非常に速いため⁽¹¹⁾ヒドラジンが、抽出器内に存在する亜硝酸の量、すなわち式(2-7), (2-8)により生成・抽出器に流入する亜硝酸の量にくらべて過剰に供給されているならば、式(2-3)の反応に従い抽出器内に存在する亜硝酸と等モル量のアジ化水素酸が発生することになる。

通常の U-Pu 分配工程および Pu 精製工程の操作条件においては、式(2-7), (2-8)によって生成する亜硝酸の量にくらべてヒドラジンが十分過剰に供給されているので、生成した亜硝酸は全て式(2-3)の反応に消費されると考えられる。

以上のことにより、アジ化水素酸の発生量は、ヒドラジンの減少量から算出することができる。

2.4 放射線分解によるアジ化水素酸の生成・消滅反応

B.Ya.Zilberman らの報告⁽⁷⁾によると、アジ化水素酸はヒドラジン溶液の放射線分解によっても生成する。

ヒドラジン溶液の放射線分解によるアジ化水素酸の生成量のグラフを図 2-2 に示す。

図中の 1, 2, 3, 4 はそれぞれ、ヒドラジン、アジ化水素酸、 N_2H_3^+ 、窒素の増加および減少を表している。最初、放射線量の増加とともにヒドラジン溶液の濃度は減少しており、それにともないアジ化水素酸の濃度は増加している。そして、放射線量が $0.60 \times 10^{-22}[\text{eV}/\text{ml}]$ の時に最大値を示し、その後減少していく。

これは、前節の式(2-5)に示したように放射線分解によって生成したアジ化水素酸が一部 N_2H_3^+ と反応して NH_4^+ と N_2 になるためである。この消滅反応により、放射線量が、 $2.0 \times 10^{-22}[\text{eV}/\text{ml}]$ をこえた時、放射線によるアジ化水素酸の濃度はほぼ 0 となる。

以上により、アジ化水素酸の生成量は以下の手順により求めることにする。

まず、図 2-2 の 2 のグラフから、アジ化水素酸の生成量を割合として式にする。

$$g = -0.359[\text{radio}]^5 + 2.0748[\text{radio}]^4 - 4.0744[\text{radio}]^3 + 2.7251[\text{radio}]^2 + 0.0041[\text{radio}] + 0.00 \quad \cdots(2-9)$$

[radio] ; 放射線量

g ; 放射線によってアジ化水素酸が生成する割合

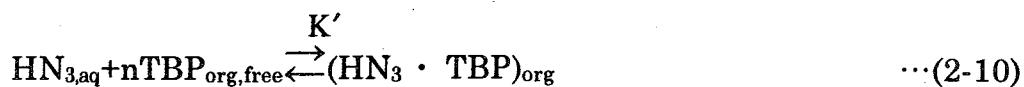
前節 2.3 より、アジ化水素酸の生成量はヒドラジンの減少量により求められるので 1 のグラフからでもアジ化水素酸の生成量を求めることができるが、1 のグラフでは、アジ化水素酸の生成反応しか考慮していない。そこで、アジ化水素酸の生成・消滅反応の両方とも考慮されている 2 のグラフにより生成量を決定した。式(2-9)において、放射線量を決定すると g の値が求まり、この値を水相中に残存するヒドラジンにかけることにより、放射線分解によるアジ化水素酸の生成量が求められる。

生成したアジ化水素酸と同量のヒドラジンを、もとのヒドラジンから差し引いた値を、次のミキサセトラへ流入させる。

実際の Mixer 内及び Settler 各相内は完全混合状態と仮定されているが、流量可変を取り扱うことは困難で、詳細な反応速度定数等が得られていないため、完全押し出しモデル(Push-out)によって計算を行った。

2.5 アジ化水素酸の分配係数

アジ化水素酸と TBP との分配平衡式は、一般的に



と表すことができる。この反応のみかけの平衡定数は、

$$K' = \frac{[\text{HN}_3 \cdot n\text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{TBP}]_{\text{org,free}}^n [\text{HN}_3]_{\text{aq}}} \quad \cdots(2-11)$$

また、アジ化水素酸の分配係数 D_{HN_3} は、

$$D_{\text{HN}_3} = \frac{[\text{HN}_3 \cdot n\text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{HN}_3]_{\text{aq}}} \quad \cdots(2-12)$$

であるから、式(2-11), (2-12)より、アジ化水素酸の分配係数は、みかけの平衡定数および free TBP の濃度によって、次式のように表せる。

$$D_{\text{HN}_3} = K' [\text{TBP}]_{\text{org,free}}^n \quad \cdots(2-13)$$

みかけの平衡定数 K' および反応次数 n は、Kelmers ら⁽⁵⁾およびZilberman ら⁽⁸⁾により報告されている。

Kelmers らの報告では、みかけの平衡定数 K' は、25~55[°C]において5~10程度であり、温度の上昇とともに減少する傾向が見られる。また、反応次数 n は約1であり、アジ化水素酸と TBP とが1対1で抽出されることを示している。

一方、Zilberman らは、種々の濃度および温度条件のもとにアジ化水素酸の分配係数を測定し、みかけの反応定数を算出している⁽⁶⁾。それによると、アジ化水素酸濃度の増加とともに、アジ化水素酸の分配係数は減少する。これは、硝酸濃度が0.5M以上において硝酸の抽出により free TBP の濃度が減少するためである。硝酸濃度、約2.5Mにおいて活量係数が極小値をとることがわかる。また、硝酸濃度を0まで外挿することにより、真の平衡定数を求めることができ、その値は9.0[l/mol]であった。

また、実際のプロセス溶液におけるアジ化水素酸の抽出においては、硝酸アンモニウムによる塩析効果がある。しかしこれは、アジ化水素酸によりもむしろ硝酸に対して働いていることが図2-4よりわかる。さらにアジ化水素酸への硝酸ウラニルの影響があるが^(9~11)、著者らは無視しても差し支えないと結論付けている。

以上のことから、本コードにおけるアジ化水素酸の分配係数は、次に示す計算手順により求めることにする。まず、図 2-4 から水相中の硝酸濃度に応じた活量係数を求める。

$$\tilde{K}_{\text{HN}_3}/\bar{K}_{\text{HN}_3} = -0.003[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}^3 + 0.074[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}^2 - 0.332[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} + 0.999 \quad \cdots(2-14)$$

$\tilde{K}_{\text{HN}_3}/\bar{K}_{\text{HN}_3}$; 活量係数
 $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$; 水相中の硝酸濃度

式 (2-14)に、Zilberman らが求めた真の平衡定数 9.0[l/mol]をかけて、みかけの平衡定数を求め、次に free TBP 濃度を次式により求める。

$$[\text{TBP}]_{\text{org,free}} = [\text{TBP}]_0 - \sum [\text{M}]_{\text{org}} \cdot n_M \quad \cdots(2-15)$$

$[\text{TBP}]_0$; 有機相中の全 TBP 濃度(30%TBPにおいては約 1mol/l)
 $[\text{M}]_{\text{org}}$; 有機相中の抽出成分濃度
 n_M ; 成分 M への TBP の配位数

たとえば、M が HNO_3 の場合 $n_M = 1$ 、M が $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の場合 $n_M = 2$ となる。またΣは、有機相中の抽出成分すべての和をとることを意味する。最後に、図 2-4 で求めたみかけの平衡定数および式(2-15)で求めた freeTBP の濃度を式(2-13)に代入し、アジ化水素酸の分配係数を求める。なお、Kelmers らの結果では、分配係数が温度に依存しているが、本コードにおいては、その温度依存性は無視した。また、Zilberman らの結果に従い、みかけの平衡定数は、硝酸以外の抽出成分濃度に依存しないと仮定した。

2.6 計算コードのアルゴリズム

図 2-5 に本コードの計算アルゴリズムを示す。まず、抽出器の入口における各成分濃度、流量、抽出器段数および寸法などを入力する。次に与えられた入口条件を用いて、MIXSET で通常の抽出計算を行い、アジ化水素酸を除く各成分の濃度プロフィールを計算する。MIXSET の計算結果は、所定のファイルに出力される。MIXSET の出力ファイルには、水相中の硝酸濃度、式(2-3)で消費されるヒドラジンの量および式(2-7), (2-8)で生成される亜硝酸の量が出力される。そこからアジ化水素酸の生成量を算出し、連立方程式(2-1), (2-2)を解く。この時、アジ化水素酸の分配係数は、式(2-13), (2-14), (2-15)によって求める。以上により、抽出器出口のアジ化水素酸の濃度 $[\text{HN}_3]_{\text{org,out}}$ および $[\text{HN}_3]_{\text{aq,out}}$ が計算される。

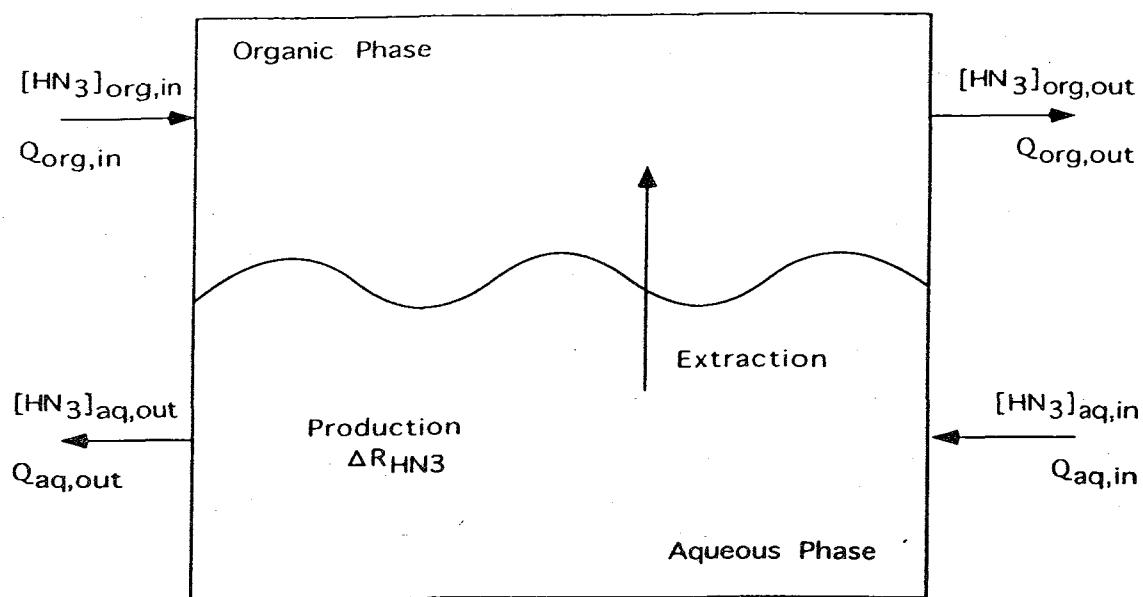


図 2-1 アジ化水素酸の物質収支

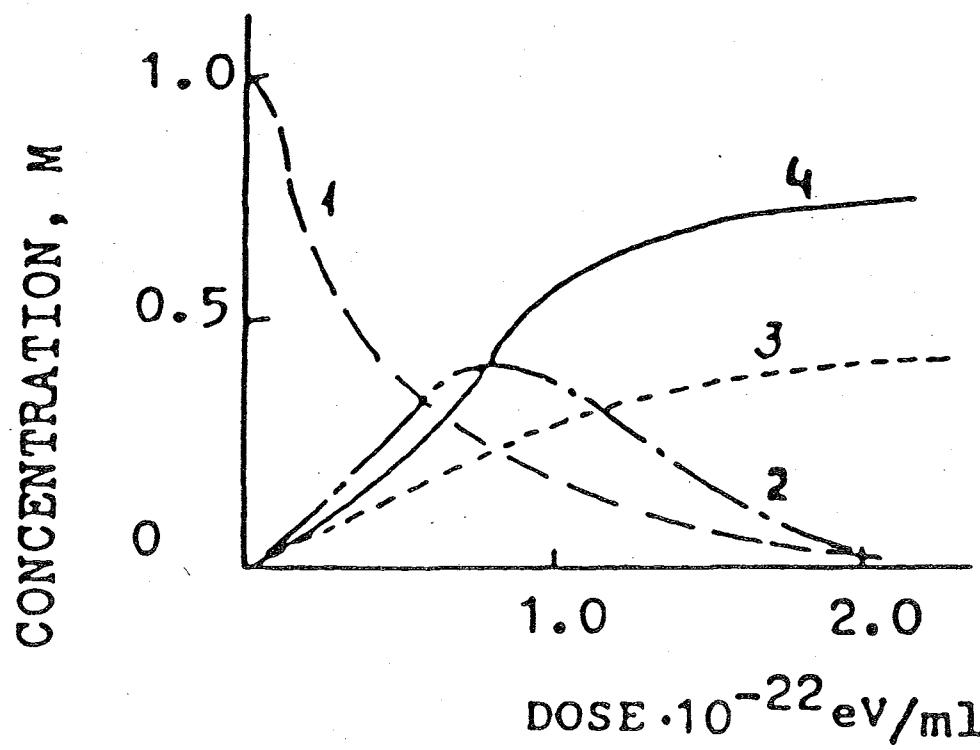


図 2-2 ヒドラジン溶液からの放射線によるアジ化水素酸の生成

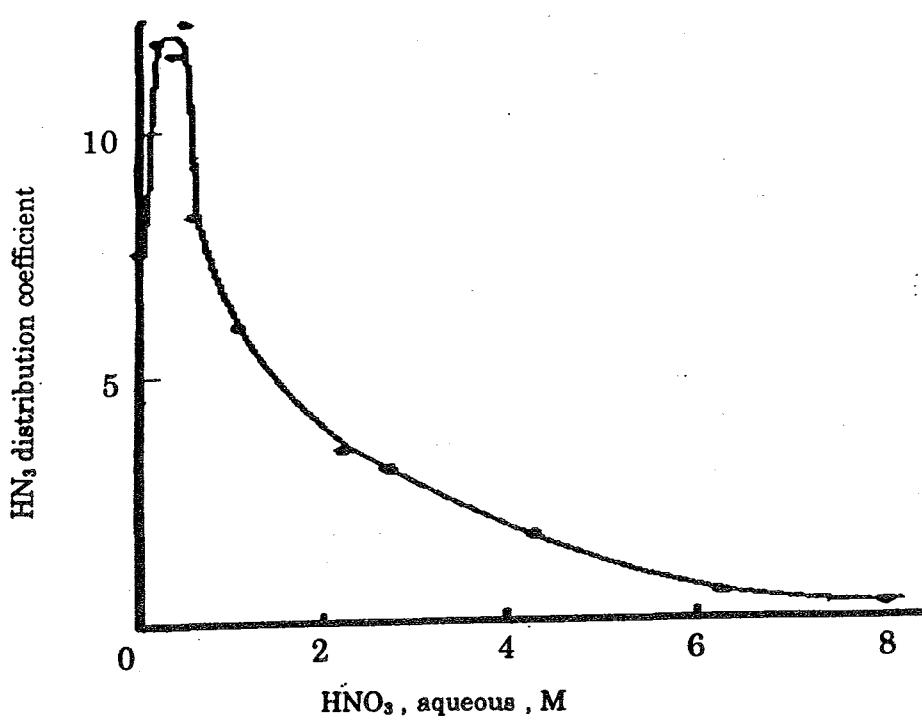


図 2-3 アジ化水素酸の分配係数と水相の硝酸濃度との関係

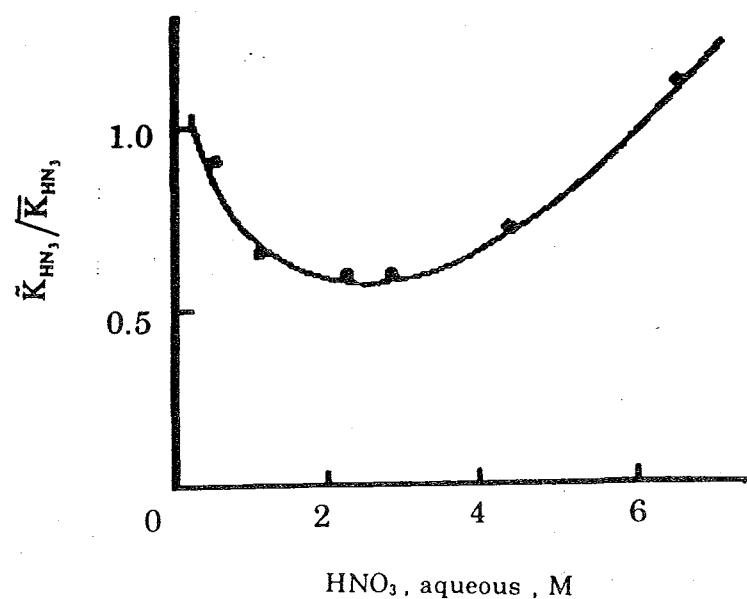


図 2-4 水相中の硝酸濃度に対するアジ化水素酸の活量係数の変化

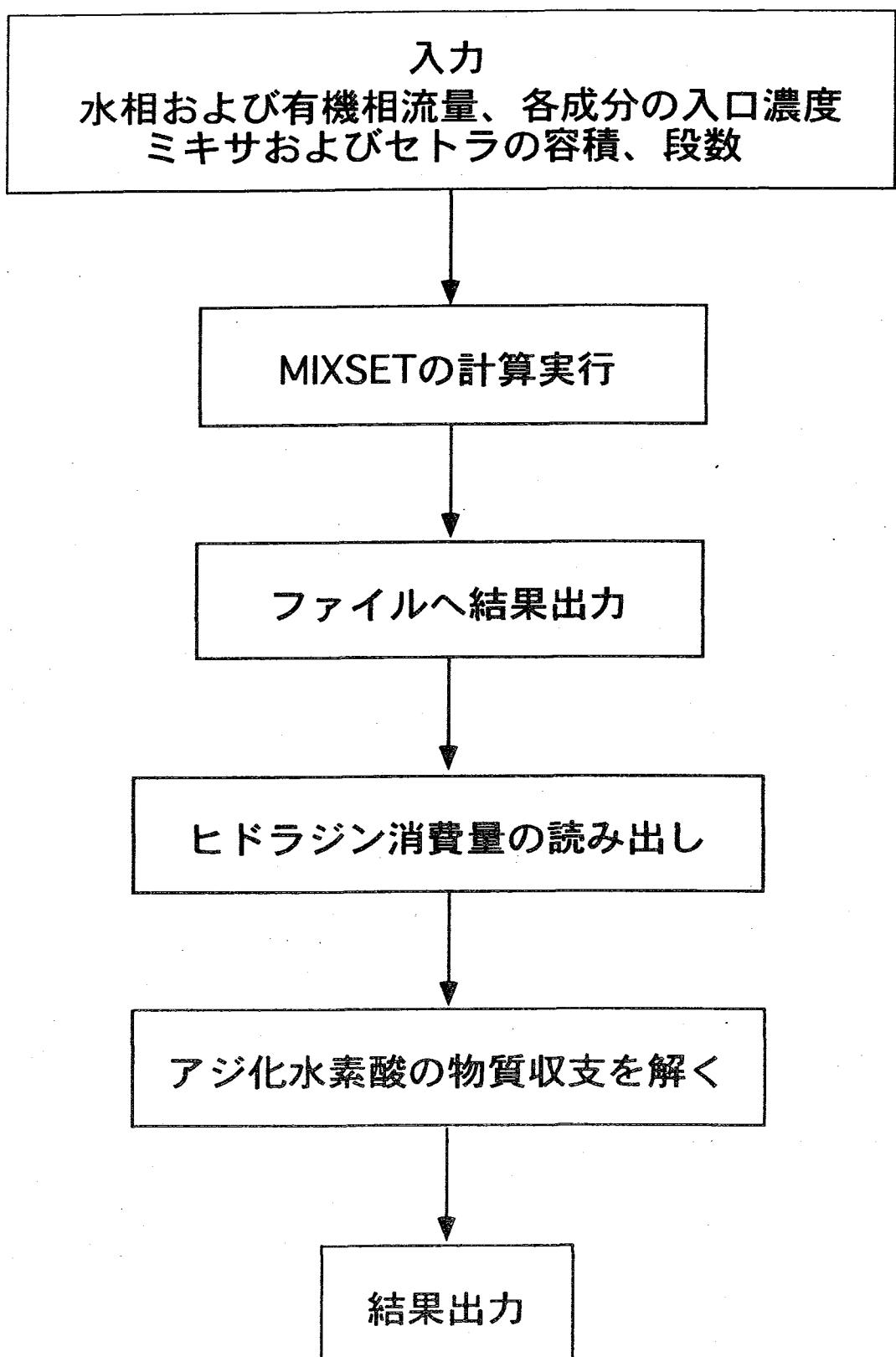


図 2-5 計算プログラムのアルゴリズム

3 章 計算方法

図 3-1 に設定したモデルプラントのフローシートを示す。図中の実線黒矢印は有機相のストリームを、点線白矢印は水相のストリームをそれぞれ表す。

図 3-2 に各抽出器における、入口濃度および流量の設定値を示す。各入口ストリームでの流量および各成分の濃度は、典型的な再処理プラントの仕様から推察して設定した。

図 3-3 に、各抽出器におけるミキサおよびセトラの体積、各抽出器の段数を示す。ここで、図中の抽出器 R1505～1508 の段数を n としている。これは本研究ではアジ化水素酸濃度の時間による変化を調べることを目的とした。しかし、使用した再処理プロセスフローシート解析システム、COMPAS^②では時間変化を取り扱うことができない。そこで、R1505～1508 の段数を増やし、溶液の接触回数を増やすことにより、近似的に反応器内での存在時間を長くし、そのときのアジ化水素酸の濃度変化を調べるためにある。

図 3-1,3-2,3-3 をもとに、COMPAS 上に実現したモデルプラントのフローシートを図 3-4 に示す。図中の点線は有機相のストリーム、実線は水相のストリーム、上向き矢印アイコンは入力、下向き矢印アイコンは出力、長方形のアイコンはミキサセトラ抽出器をそれぞれ示している。

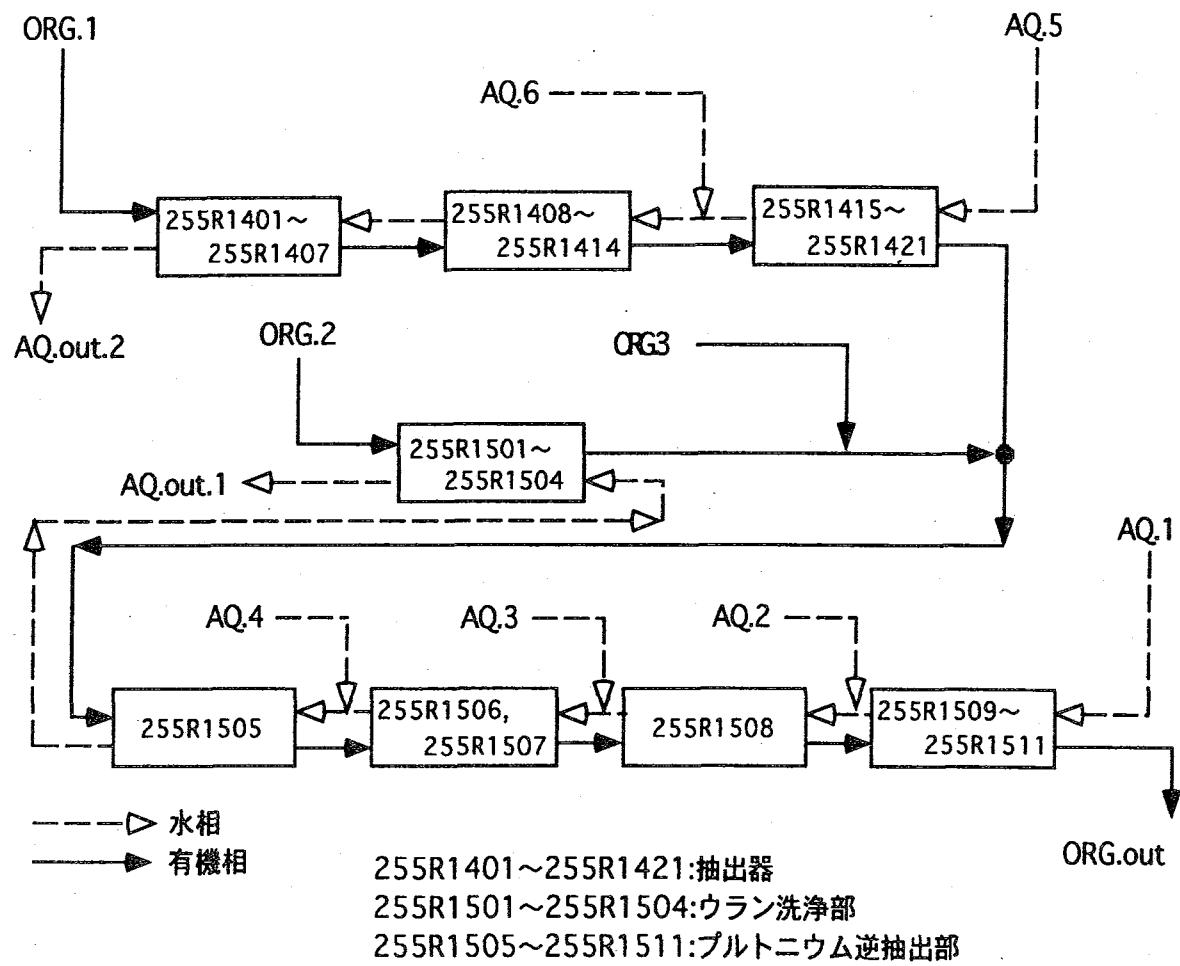


図 3-1 モデルプラントのフローシート

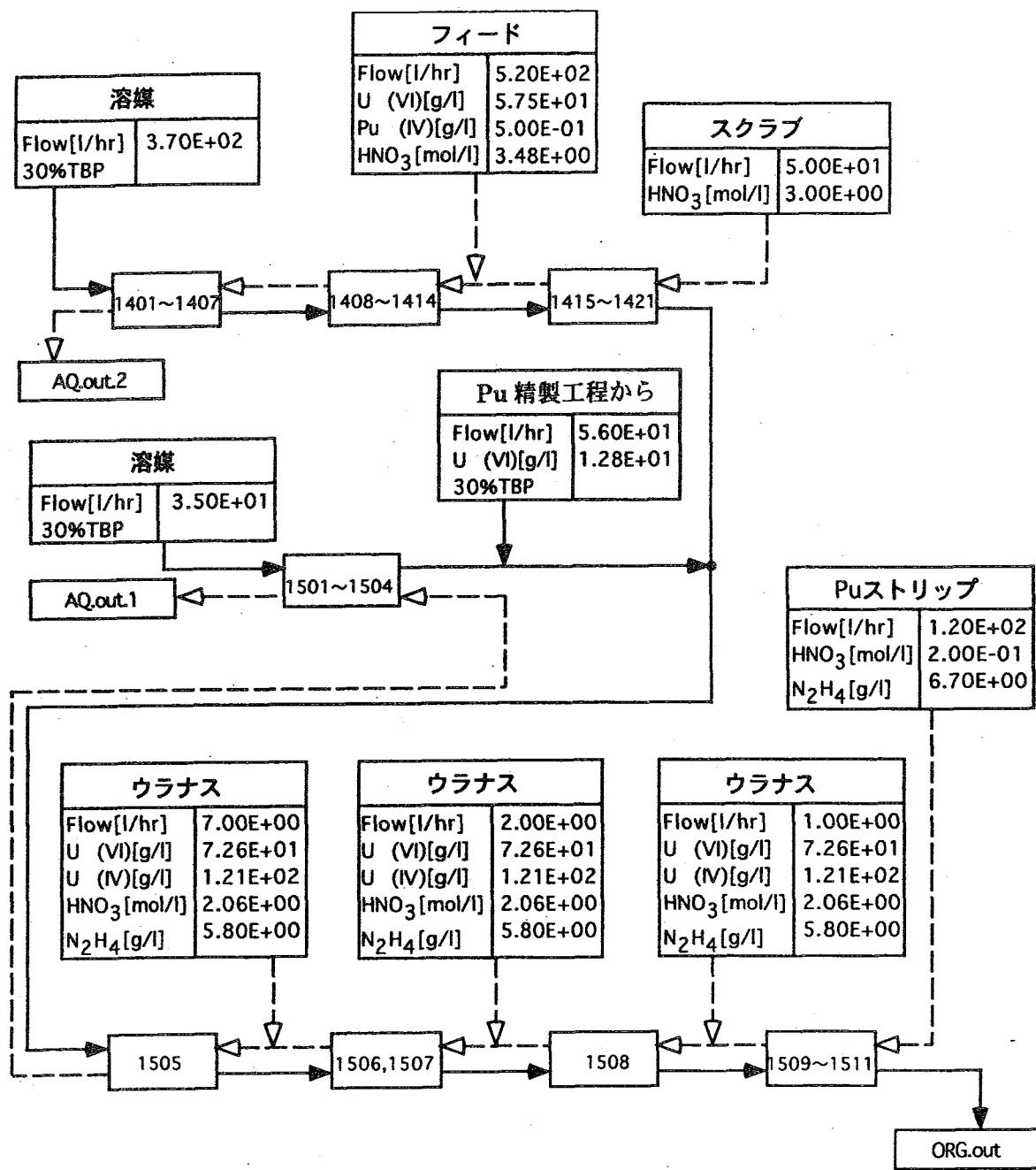


図 3-2 入口濃度と流量の設定

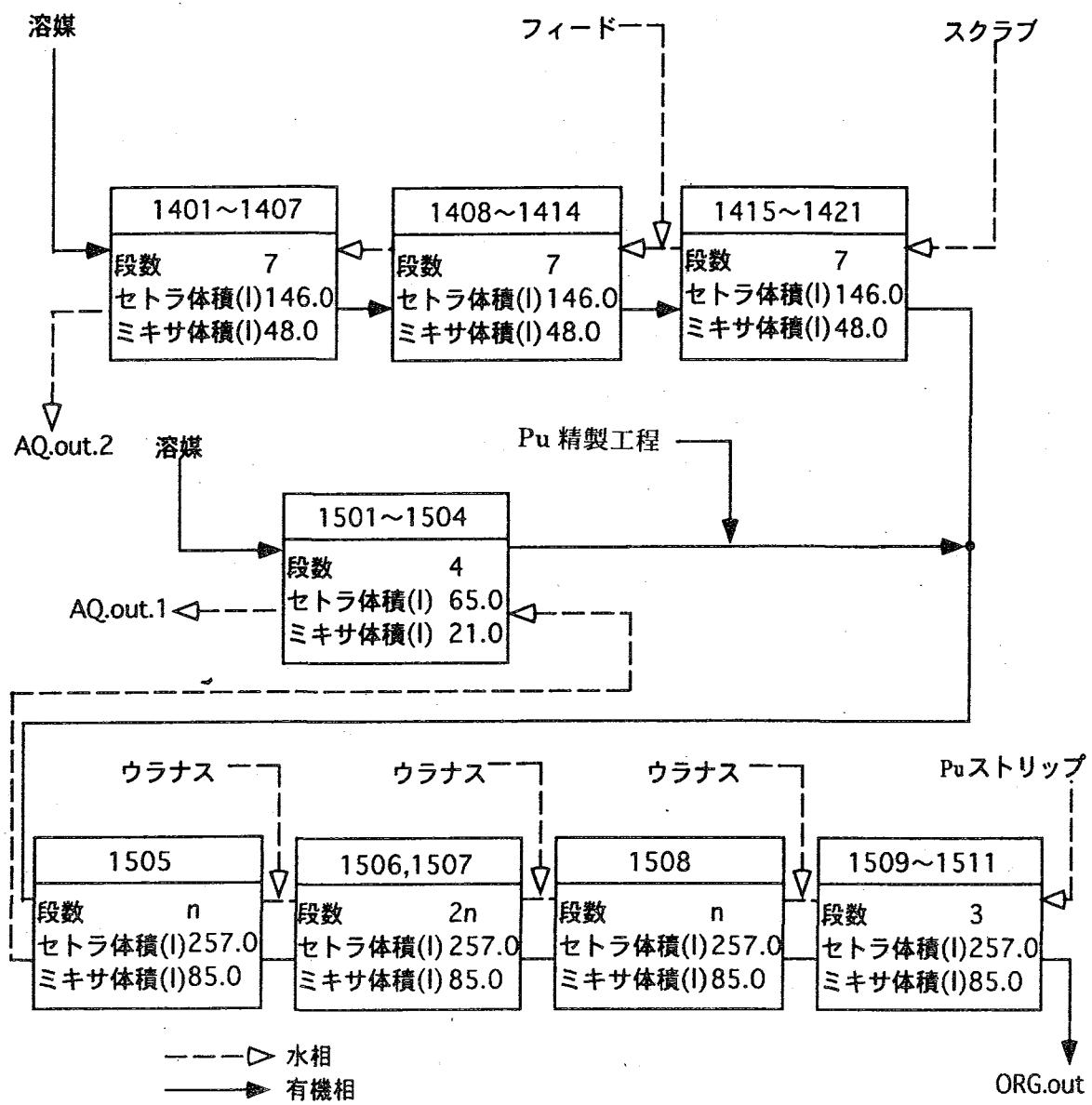


図 3-3 抽出器のスペック

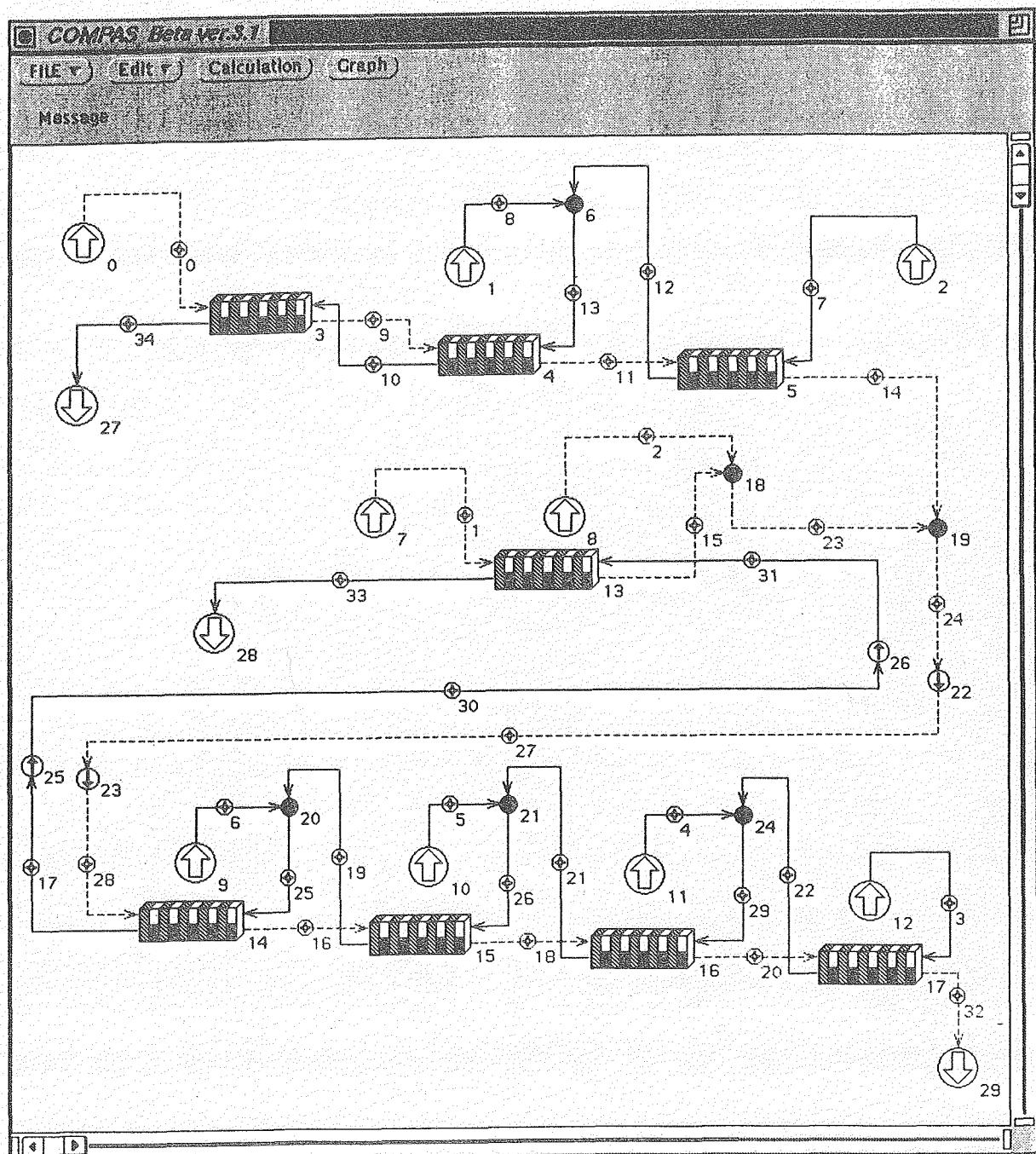


図3-4 COMPAS上に実装したモデルプラントのフローシート

4章 結果と考察

放射線量 $2.0 \times 10^{-22} [\text{eV}/\text{ml}]$ で $R=1505 \sim 1508$ で表したミキサセトラの段数 n を増やした時のウラン洗浄廃液出口(水相)におけるアジ化水素酸の濃度変化を図 4-1 に、プルトニウム逆抽出部出口(有機相)での濃度変化を図 4-2 に示した。また、各ストリームにおけるアジ化水素酸の濃度を表 4-1 に示した。

図 4-1 および表 4-1 から、ミキサセトラの段数を増やすと、最初は、アジ化水素酸の濃度も増加した。そして、 $n=3, 4$ と増やしていくにつれ濃度変化は、少なくなった。このことから、アジ化水素酸は接触回数が多い、すなわち反応時間が長くなると、生成量は増加する。そして、途中から濃度変化が少なくなるので、ミキサセトラの段数は $n=3$ が妥当であると言えるだろう。

対象としたモデルプラントのウラン洗浄廃液出口(水相)におけるアジ化水素酸の放射線量による濃度変化を図 4-3、図 4-4 に示す。また、ウラン洗浄廃液出口(水相)におけるアジ化水素酸の濃度およびモデルプラントにおける実験結果との比較を表 4-2 に示す。この時、計算値の放射線量 R は、アジ化水素酸の濃度が最大値をとる $R=0.60$ のときの値を用いた。また、アジ化水素酸の各ストリームにおける計算結果を表 4-3、表 4-4 に示す。

図 4-3、図 4-4 では、 $R>2.00$ におけるアジ化水素酸の出口濃度を示していない。これは、 $R>2.00$ において、アジ化水素酸は共存する N_2H_3^+ によってすべて分解され、放射線分解によるアジ化水素酸の生成はほとんどなくなると報告⁽¹²⁾ されているためである。よって、 $R>2.00$ におけるアジ化水素酸の出口濃度は、 $R=0.00$ (放射線分解によるアジ化水素酸の生成がないと仮定した場合) のときの濃度とみなしてよいであろう。このことをふまえて、図 4-2 でのアジ化水素酸の濃度の最大値 ($R=0.60$ のとき) に着目すると、その値はすべて 3.07 mmol/l 以下となっており、アジ化水素酸の爆発限界濃度である 50 mmol/l を下回っている。同様に図 4-4においても $R=0.60$ のとき 2.68 mmol/l である。そのため、放射線分解によるアジ化水素酸の生成を考慮した場合でも安全基準を満たしているといえる。

次に、表 4-2 に着目するとウラン洗浄廃液出口でのアジ化水素酸の濃度は、実験値がその 1 で 4.18 mmol/l 、その 2 で 6.04 mmol/l 、これに対して計算値は 3.07 mmol/l 、 2.68 mmol/l と計算値の方が低い濃度である。このことは計算に用いているアジ化水素酸の生成・消滅反応速度定数等の評価に問題があるものと思われる。

Pu 逆抽出部出口での実験結果とシミュレーションによる結果が約 11 倍程度違っているが、前述のことが影響していると思われる。

アジ化水素酸の水相中での消滅反応において、放射線または Tc が存在すると NH_4^+ が生成するが、さらにこの NH_4^+ が硝酸と反応して硝酸アンモニウムが生成する可能性がある。



硝酸アンモニウムは密閉容器中で強熱、または他の爆発物により誘発されると、急激な分解反応を起こし爆発するといわれている。そのため、アジ化水素酸だけではなく、Tc や硝酸など他の成分との反応についても計算可能なシミュレーションコードの開発が必要である。

ウラン洗浄廃液出口およびプルトニウム逆抽出部出口は、この先の蒸発缶による濃縮プロセスにつながるため、アジ化水素酸の濃度も濃縮されることが懸念される。そのため、濃縮プロセスも含めたアジ化水素酸の計算コードの開発も必要である。

以上の考察により、今後は、ウランおよびプルトニウムの濃縮プロセスを考慮した計算コードの開発、さらに、蓄積の可能性を予測するためには時間変化も考慮した計算コードの開発が必要である。

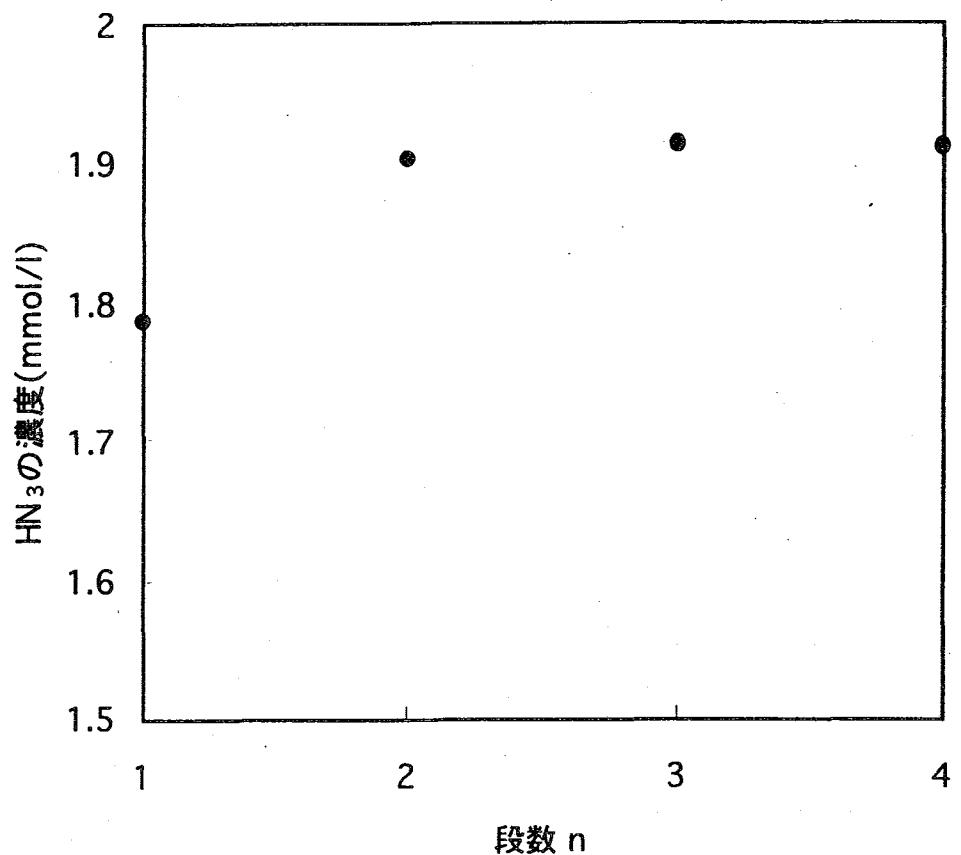


図 4-1 U 洗浄廃液出口（水相）でのアジ化水素酸の濃度

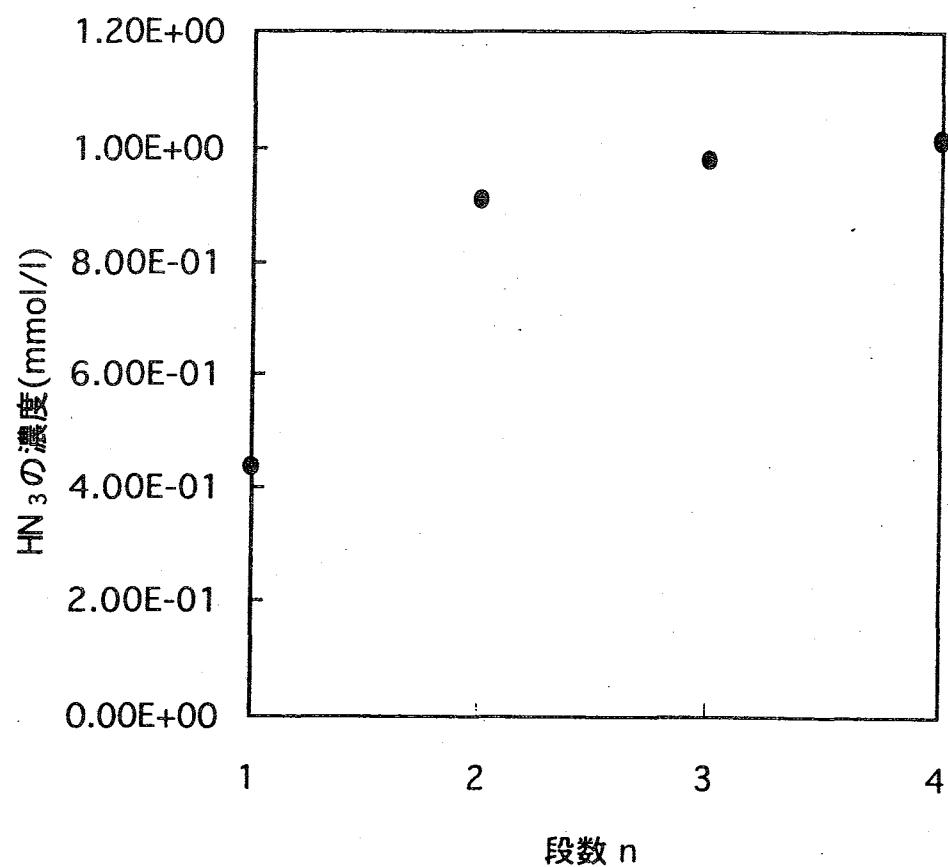


図 4-2 Pu 逆抽出部出口（有機相）でのアジ化水素酸の濃度

表 4-1 各ストリームにおけるアジ化水素酸の計算結果

段数n (段)	計算結果 (mmol/l)				
	1501出口 (水相)	1504出口 (有機相)	1505出口 (水相)	1511出口 (有機相)	1505出口 (有機相)
	1.79E+00	3.29E+00	1.27E-01	4.39E-01	2.49E-01
1					
2	1.90E+00	4.29E+00	3.99E-01	9.07E-01	3.23E-01
3	1.91E+00	4.43E+00	3.98E-01	9.76E-01	3.35E-01
4	1.91E+00	4.50E+00	3.98E-01	1.01E+00	3.39E-01

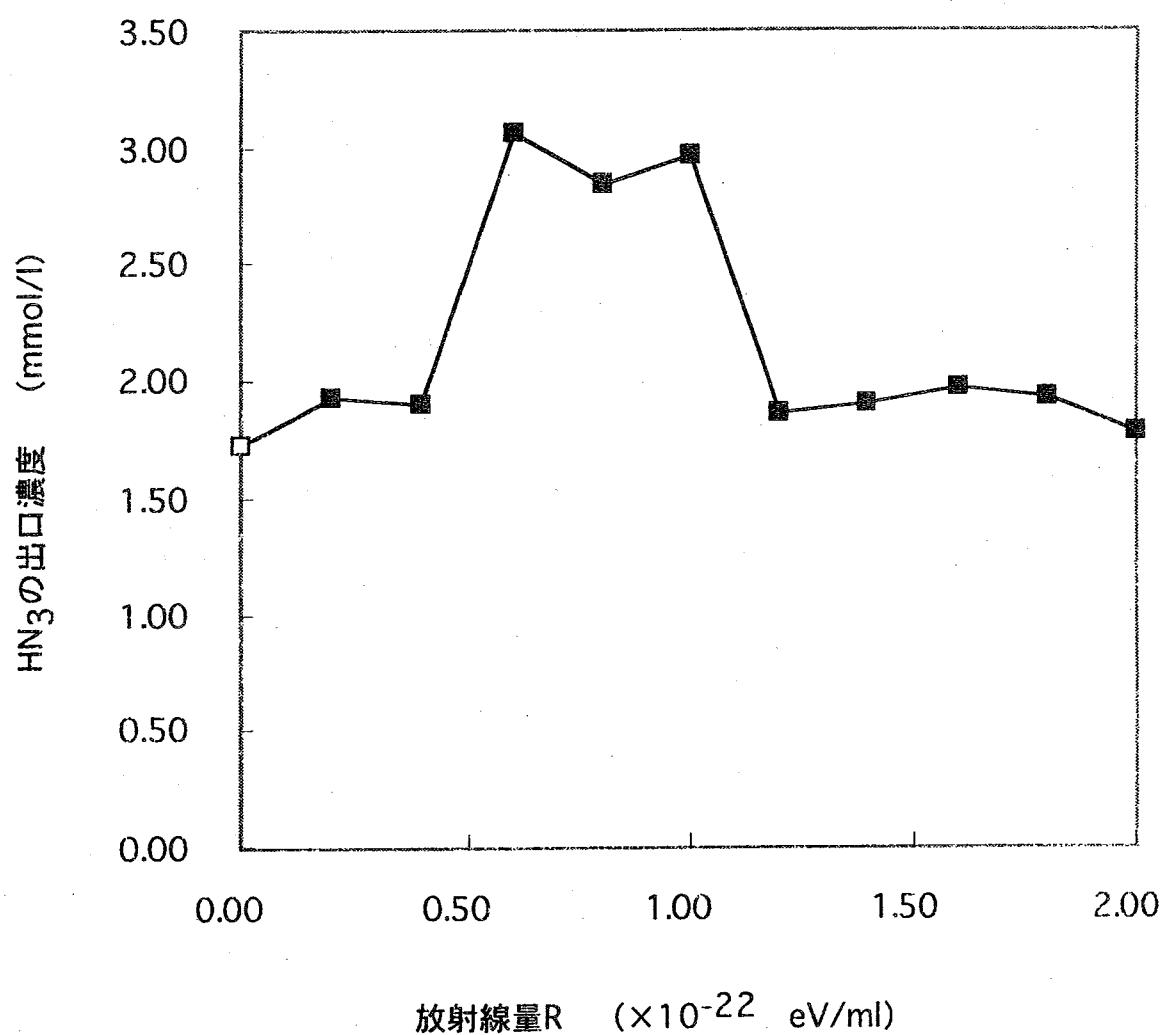


図4-3 U洗浄廃液出口（水相）におけるアジ化水素酸の濃度（その1）

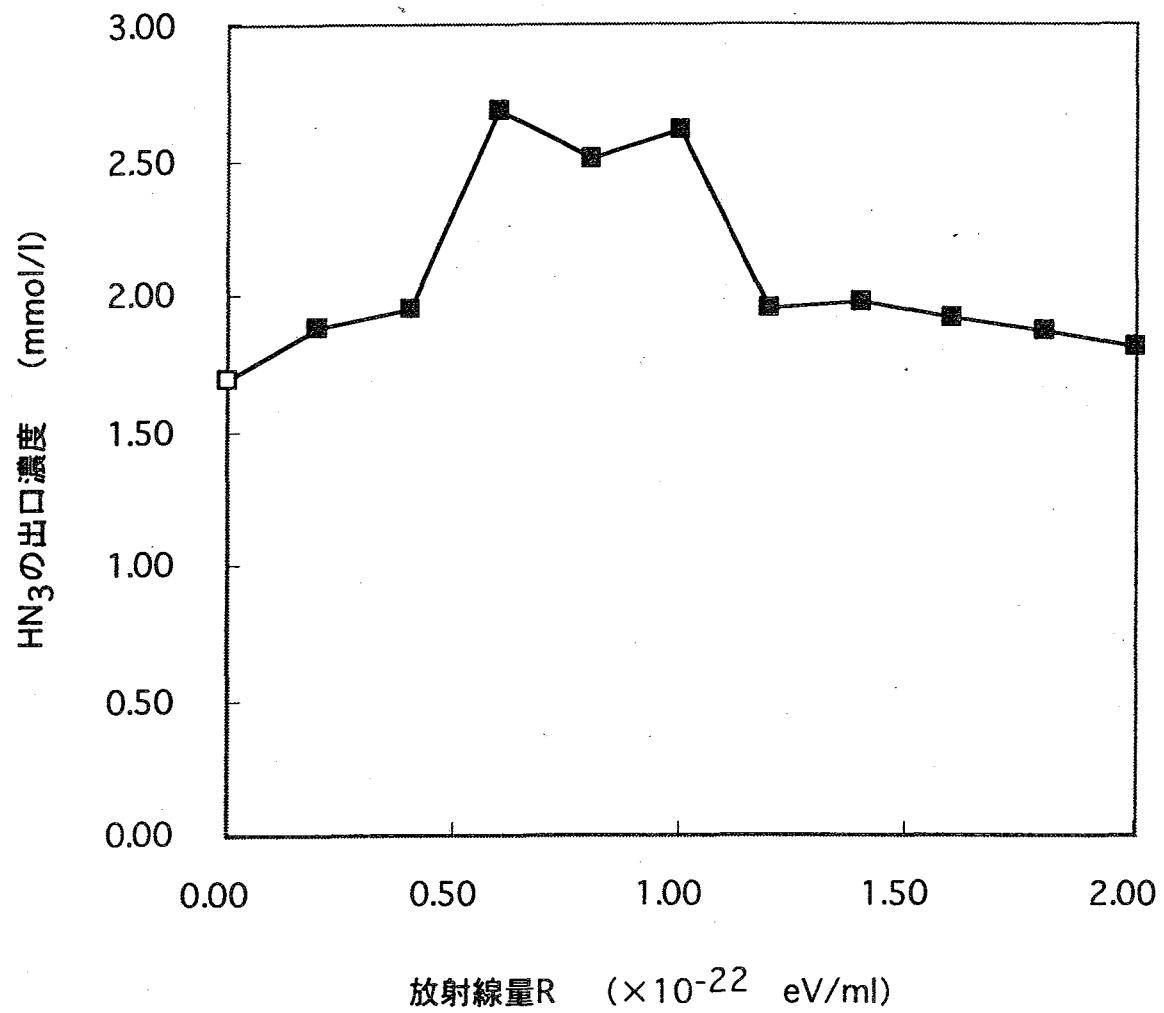


図4-4 U洗浄廃液出口（水相）におけるアジ化水素酸の濃度（その2）

表 4-2 アジ化水素酸の濃度についての計算結果と
モデルプラントにおける実験値との比較

	その 1		その 2	
	実験値 (mmol/l)	計算結果 (mmol/l)	実験値 (mmol/l)	計算結果 (mmol/l)
U 洗浄廃液出口 (1501 出口)	4.18	3.07	6.04	2.68
1503 出口	5.11	—	6.28	—
Pu 逆抽出部出口 (1505 出口)	5.58	0.473	6.51	0.471

表 4-3 アジ化水素酸の各ストリームにおける計算結果（その 1）

放射線量 R ($\times 10^{-22}$ eV/ml)	計算結果 (mmol/l)				
	1501 出口 (水相)	1504 出口 (有機相)	1505 出口 (水相)	1511 出口 (有機相)	1505 入口 (有機相)
0.00	1.73E+00	3.31E+00	1.24E-01	3.72E-01	2.50E-01
0.20	1.94E+00	3.45E+00	1.37E-01	5.72E-01	2.60E-01
0.40	1.91E+00	3.18E+00	1.26E-01	7.37E-01	2.41E-01
0.60	3.07E+00	1.34E+01	4.73E-01	1.32E+00	1.01E+00
0.80	2.85E+00	1.23E+01	4.33E-01	1.30E+00	9.29E-01
1.00	2.97E+00	1.27E+01	4.49E-01	1.31E+00	9.62E-01
1.20	1.86E+00	3.01E+00	1.18E-01	7.68E-01	2.32E-01
1.40	1.91E+00	3.20E+00	1.28E-01	7.13E-01	2.42E-01
1.60	1.98E+00	3.48E+00	1.41E-01	6.49E-01	2.62E-01
1.80	1.94E+00	3.47E+00	1.38E-01	5.55E-01	2.62E-01
2.00	1.78E+00	3.28E+00	1.27E-01	4.24E-01	2.48E-01

表 4-4 アジ化水素酸の各ストリームにおける計算結果（その 2）

放射線量 R ($\times 10^{-22}$ eV/ml)	計算結果 (mmol/l)				
	1501 出口 (水相)	1504 出口 (有機相)	1505 出口 (水相)	1511 出口 (有機相)	1505 入口 (有機相)
0.00	1.70E+00	5.60E+00	1.92E-01	6.00E-01	4.22E-01
0.20	1.88E+00	5.64E+00	2.03E-01	7.96E-01	4.25E-01
0.40	1.95E+00	4.73E+00	1.67E-01	8.75E-01	3.56E-01
0.60	2.68E+00	1.44E+01	4.71E-01	1.40E+00	1.09E+00
0.80	2.51E+00	1.32E+01	4.30E-01	1.37E+00	9.95E-01
1.00	2.61E+00	1.37E+01	4.46E-01	1.38E+00	1.03E+00
1.20	1.95E+00	4.40E+00	1.54E-01	8.91E-01	3.31E-01
1.40	1.98E+00	5.08E+00	1.88E-01	1.01E+01	3.99E-01
1.60	1.92E+00	5.29E+00	1.88E-01	8.26E-01	3.98E-01
1.80	1.87E+00	5.71E+00	2.06E-01	7.70E-01	4.30E-01
2.00	1.81E+00	5.98E+00	2.11E-01	7.58E-01	4.51E-01

5 章 結言

再処理プロセスの運転において生成、消滅する微量成分としてのアジ化水素酸のプロセス内挙動について、U-Pu 分配工程を対象に数値シミュレーションによつて検討した。

シミュレーションの結果は、溶媒洗浄工程廃液中のアジ化水素酸の濃度はプロセスの値より小さいが、ほぼ一致するとみなされ、その値はこれ以外の出口液中の濃度を含め安全基準と考えられている濃度の $1/10$ 以下であることがわかつた。なお、プルトニウムの逆抽出部出口での計算値はプロセスの値より一桁ほど小さくなつてしまい、シミュレーションにおけるアジ化水素酸の生成・消滅反応速度定数等の評価に問題があると考えられる。

6 章 参考文献

1. Perrott,J.R. ,Stedman,G. ,Uysal,N. , Kinetic and Product Study of the Reaction between Nitrous Acid and Hydrazine, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*,2058(1976).
2. Bretherick,L. , Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards,4th Ed.(1990).
3. FINAS Report No.0064. S1
4. 権田浩三,岡祐一郎,福田章二, Purex プロセス分配計算コード Revised MIXSET:PNCT 84-79-26 (1979)
5. Kelmers,A.D. ,Browning,D.N. ,Hydrazoic Acid Distribution between Dodecane and Nitric Acid Solutions,*Inorg.Nucl.Chem.Letters*,vol.13,pp.505-510 (1977).
6. Garraway,J.*et al.*,The Technetium-Catalysed Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid, *J.Less-Common Metals*,vol.97,pp.191-203 (1984).
7. Zilberman,B.Ya. ,*et al.*,"The behavior of decomposition products of hydrazine in Purex process" *International Solvent Extraction Conference;Kyoto* p759 (1992).
8. Zilberman,B.Ya.,Lelyuk,G.A.,Mashkin,A.N.,Fedorof,Yu.S., Extraction of Hydrazoic Acid by Tributyl Phosphate from Nitric Acid Solutions Containing Uranium, *radiokhimiya*,vol.31, No.5, pp.53-57(1989).
9. Feinstein,H.I.,*Anal.Chim.Acta*,vol.15,No.3,pp.288-291(1956).
10. Sherif,F.G.,Awad,A.M.,*J.Inorg.Nucl.Chem.*,vol.19,pp.94-100 (1961).
11. Sherif,F.G., Awad,A.M., *Anal.Chim.Acta*,vol.26,No.3,pp.235-241 (1962).
12. Homma,S., Sakamoto,S., Takanashi,M., Nammo,A., Soejima,T., Sato,Y., Koga,J., Matsumoto,S.,Development of COMPAS, Computer Aided Process Flowsheet Design and Analysis System of Nuclear Fuel Reprocessing,*J.Nucl.Sci.Technol*, vol32,no.4,pp.357-368 (1995).

核燃料再処理プロセスフローシート作成および解析システム、 COMPASの開発

Development of COMPAS,
Computer Aided Process Flowsheet Design and Analysis System of Nuclear Fuel Reprocessing

本間 俊司、坂本 進、高梨 光博、南茂 昭彦、
佐藤 嘉弘、副島 貴之、古閑 二郎、松本 史朗

埼玉大学工学部 応用化学科
(〒338 浦和市下大久保255)

Shunji HOMMA, Susumu SAKAMOTO, Mitsuhiro TAKANASHI,
Akihiko NAMMO, Yoshihiro SATOH, Takayuki SOEJIMA,
Jiro KOGA and Shiro MATSUMOTO

Department of Applied Chemistry, Saitama University

概 要

プロセスフローダイアグラム上で再処理プロセスフローシートの作成および解析が行えるシステム、COMPASを開発した。プロセスフローシート内の溶解槽、ミキサセトラ抽出器などの装置はUNIXワークステーションのディスプレイ上でアイコンとして表現される。フローシートダイアグラムは、マウスの操作によって簡単に作成することができる。装置の計算コードは既存のコードだけでなくユーザーが作成したコードも使用可能である。装置の仕様およびストリーム内の成分濃度は表の形で表示され、ユーザーはその値を書き込むことができる。計算の結果もまたグラフィカルに表示される。二つの使用例によって、COMPASがPurexプロセスの操作条件の決定およびミキサセトラ抽出器内の抽出挙動の解析に利用可能であることを示した。

1 はじめに

最近、Purexプロセスに関する研究は、ウランおよびプルトニウムの効率的な回収からプロセス自身の安全性、経済性あるいは信頼性へと関心が移りつつあり、このような観点から改良型のPUREXプロセスに関する研究¹⁾²⁾も進められている。このようなPurexプロセス自身の修正は、廃棄物の組成およびその発生量に影響するはずである。そのため、改良型のピュレックスプロセスを実用プラントへ適用する前に、廃棄物の発生量およびその組成を、プロセスフローシート計算によって慎重に評価しなければならない。一方、使用済燃料の組成は原子炉型、燃焼度、冷却期間などによって変化するので、原子力発電所から再処理施設に運びこまれた燃料の組成は燃料ごとに異なっている。特に、軽水炉においてMOX燃料を用いた場合、その組成は通常のウラン燃料とは大きく異なるはずである。したがって、使用済燃料ごとに再処理工場の運転条件を、あらかじめプロセスフローシート計算により決定する必要がある。

REPROCX³⁾は、英国Hawell研究所で開発された再処理プロセス専用のフローシート解析システムである。これは、過去にHawell研究所で開発された各工程ごとのシミュレーションコードを連結し、一連の再処理プロセスのシミュレーションを可能としたシステムである。しかしながら、REPROCXは、装置の入れ替えなどのプロセスの変更には容易に対応できない欠点がある。すなわち、プロセスの運転計画には有効であるが、新概念に基づく改良型のピュレックスプロセスの評価には適していない。そこで我々は、コンピュータディスプレイに表示されたフローシートダイアグラム上で直接プロセスの編集ができ、なおかつ計算も実行できるシステムCOMPAS (COMputer aided Process flowsheet design and Analysis System for nuclear fuel reprocessing) を開発した。以下に、本システムの構成、機能およびその使用例を示す。

2 システムの構成および機能

プロセスフローシート計算の基本的なアルゴリズムは、1970年代後半までに確立しており⁴⁾、それに基づくソフトウェアも市販されてきた⁵⁾。しかしながら当時はカード入力を主体とした汎用機を使用しており、プロセスの接続情報の変更は容易ではなかった。現在の計算機は、GUI(Graphical User Interface)を備えたワークステーションまたはパーソナルコンピュータが主流でありマウスを使用したインタラクティブな入力が可能である。そこで本システムの開発にあたり、(1)マウスによりコンピュータディスプ

レイ上に直接フローシートダイアグラムを作成できること、(2)装置の仕様やストリーム内の濃度などの情報はフローシートダイアグラム上で直接見ることでき、その値を編集できること、(3)シミュレーションコードやその他のデータをネットワークで共有できること、を目標とした。これらの機能を実現したプロトタイプが1991年に完成し⁶⁾、本システムはそれを使用済核燃料再処理プロセス用に拡張したものである。

Fig.1に示すようにCOMPASはユーザインターフェース部分とフローシート計算部分の二つのサブシステムにより構成される。COMPASは、UNIXオペレーティングシステムのOpenWindows⁷⁾またはX-window⁸⁾上で動作する。MIXSET⁹⁾やPULCO¹⁰⁾のようなシミュレーションコードは本システムとは独立に存在する。なお、シミュレーションコードの詳細については次章で述べる。

ユーザインターフェース部分の主な機能は、フローシートを描くことおよび流量、濃度、温度などのプロセス変数の入出力である。COMPASを起動するとMAIN WINDOWとSYSTEM REPORT WINDOWが表示される。Fig.2にそのMAIN WINDOWを示す。MAIN WINDOWは、MENU PANELとFLOWSHEET PANEELから構成される。MENU PANEL内のボタンをマウスでクリックすることによってCOMPASの様々な機能が使用できる。COMPASのユーザインターフェース部分の機能について以下に要約する。

(1) 装置の選択

"Edit"メニュー内の"Select-unit"ボタンを選択するとFig.3に示すようなUNIT WINDOWとよばれる装置選択画面が現れる。そこで必要な装置のアイコンをマウスでクリックするとFLOWSHEET PANELにその装置のアイコンが表示される。入出力もまた装置のアイコンとして登録されている。

(2) 装置間の接続

"Edit"メニュー内の"Connect"ボタンによって装置間の接続を行う。MENU PANEL内のMessageに表示される指示に従い、装置と装置のアイコンをマウスによって結ぶとストリームが生成される。このストリームもまたアイコンと呼ばれる。

(3) 装置とストリームの削除

"Edit"メニュー内の"Delete"ボタンをクリックすることによって装置およびストリームの削除を行うことができる。

(4) 装置およびストリームへの数値の入力

数値（文字も含む）は装置およびストリームのアイコンへ直接記入することができる。まず、それらのアイコンをマウスでクリックすることによってSETTING VARIABLES WINDOWを開く。Fig.4にミキサセトラのSETTING VARIABLES

WINDOWを示す。ウインドウはいくつかのボタンと数値入力用の表で構成されている。表の左の列には変数名を、右の列にはその値をそれぞれ書き込む。この表の変数名およびその値はユーザが自由に変更できるようになっている。ストリームの色はそこを流れる物理的な相を表現している。例えば、赤は有機相、青は水相または気相である。これらは、ストリームアイコンのSETTING VARIABLES WINDOW内の"PHASE"のチェックボックスを指示することによって変更することができる。もし、ユーザがSETTING VARIABLES WINDOW内の変数を記入しない場合、システムが用意するデフォルトの値が使用される。

フローシート計算部分の機能は、入力から出力へ向かって順に変数の値を計算し、途中のすべてのストリームおよび出力アイコンへ計算値を書き込むことである。ユーザが"Calculation"ボタンをクリックするとこれらの実行がはじまる。システム内部ではまず、フローシート内の装置の接続状況が解析され、リサイクルループの摘出、ストリームのティアリングが行われる。次に入力から出力へ向かって順々にシミュレーションコードを呼び出し計算を行う。シミュレーションコードは、装置内のCODE変数に記入してあるものを呼び出す。例えばCODE変数が"MIXSET"であればMIXSETが呼び出される。リサイクルループが存在する場合、システムは自動的に繰り返し計算を行い解を収束させる。計算結果は、ストリームおよび出力アイコンの表の中に書き込まれる。

COMPASシステム自身およびシミュレーションコードはネットワークにより共有されている。ネットワーク機能はUNIXオペレーティングシステムで提供されているものを利用している。

3 COMPASで利用できるコード

前にも述べたように、シミュレーションコードとCOMPASとは独立しているため、どのような言語で書かれても、UNIXオペレーティングシステム上で実行可能なシミュレーションコードであればすべて利用可能である。これまでに開発されたORIGEN2¹¹⁾やMIXSETのようにFORTRANで記述されたコードは当然利用可能である。しかしながら、それらコードの入出力フォーマットはそれぞれ異なるため、COMPAS入出力フォーマットとの変換プログラムが必要となる。現在のところ、COMPASにはORIGEN2、MIXSETおよびPULCOの変換プログラムが用意されている。

3-1 使用済み燃料の組成計算

再処理プロセスのフローシート計算において、発電所から運びこまれる使用済燃料の組成を計算することが必要である。本システムでは使用済燃料の組成計算にORIGEN2を使用することができる。現在のところ、PWRおよびBWRの濃縮ウラン燃料について計算が可能である。Fig.5に示すように、炉形式、ウラン濃縮度、比出力、燃焼度および冷却期間を指定することによって、ウラン1トンあたりの使用済燃料中に含まれる各核種の重量が出力される。

3-2 溶解工程

溶解工程では、剪断工程から供給された燃料ピンを硝酸に溶解し、溶解液（液相）、オフガス（気相）およびハル（固相）に分離する。本システムには、連続式およびバッチ式の溶解槽のシミュレーションコードが実装されている。本コードは、硝酸濃度、溶解液の供給量および温度などの操作条件ごとに、各相の総量あたりの重量分率を出力する。ウランの溶解率およびNO_x発生量は古閑ら¹³⁾および本間ら¹⁴⁾の速度式を用いて算出した。他成分の溶解率およびヨウ素などの気体成分の発生量はユーザーが指定することにした。

3-3 抽出工程

Purexプロセスにおいて溶媒抽出工程は重要な役割をはたす。これまでに抽出器内のウランおよびプルトニウムの挙動をシミュレートするコードが開発されてきた。SEPHIS、MIXSETなどのコード¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾は例外なくCOMPASに実装することができる。現段階ではそれらのうちのMIXSETおよびPULCOが利用可能である。また、4章で述べるが、ミキサセトラ内のNpの挙動をシミュレートするコードも実装済である。ミキサセトラ型抽出器では、ステージ数、ミキサおよびセトラの体積、使用するシミュレーションコードなどをそのアイコン内の変数に指定し、入口の流量および成分濃度が与えられれば抽出器から排出される水相および有機相の各成分濃度が計算される。Fig.6のようにミキサセトラ抽出器の途中に溶液を供給する場合、装置"mix"を使用することによって2つのミキサセトラとして計算することができる。この装置"mix"は2つのストリームを1つのストリームに合流させる場合に使用する。このほかに、COMPASではパルスカラムや遠心抽出器についても同様に利用可能である。

3-4 その他のプロセス

COMPASでは上記の装置のほかに、Fig.3にも示したとおり剪断器および供給液調整装置が用意されている。剪断器のシミュレーションコードでは発生するオフガスの量を計算する。現段階では、これらの発生量はユーザーが指定しなければならない。供給液調整装置は、溶解槽から流れてきた硝酸溶液を次の共除染工程へ供給する際に必要となる。ここでは、硝酸濃度、供給液流量およびウラン濃度を指定する。その他の成分濃度は、重量分率をユーザが指定したウラン濃度(g/l)を基準とし、自動的に換算して出力する。

上述の装置以外は現在のところCOMPASには実装されてはいない。しかしながら、装置の登録は容易に行うことができる。登録の方法を簡単に述べると、(1)シミュレーションコードをFORTRAN、Cなどの言語で作成する。このとき入力はUNIXの標準入力(キーボードからの入力、FORTRANでは装置番号5)から受取り、出力は標準出力(画面への表示、FORTRANでは装置番号6)へ送るようにプログラムする。(2)入出力の変数の順序を記述したテキストファイルを用意する。(3)X-Windowなどに添付のプログラム(例えば、Bitmap Editor)によってアイコンの絵を作成する。(4)デフォルト値を指定するため定義ファイルを書き換える。以上で登録が終了し、COMPASをリストアすればUNITウインドウに登録した装置のアイコンが表示される。

4 適用例

4-1 Npのマスフロー制御のための操作条件の検討

TRU元素の中でネプツニウムを他の成分からどのように分離するかは非常に興味深い問題である。Purexプロセスでは、次の3つの方法が考えられる。

- (1) 共除染工程でネプツニウムを高レベル廃液側に移し、その後廃棄物から分離する。
- (2) U-Pu分配工程でネプツニウムをウラン製品側へ移しウランと共に燃料としてリサイクルする。
- (3) U-Pu分配工程でネプツニウムをプルトニウム製品側へ移しプルトニウムと共に燃料としてリサイクルする。

このうち(2)と(3)は、(1)と比較して新たなプロセスの追加を必要とせず、さらにネプツニウムを燃料サイクルへ閉じ込めることが可能であることから、ネプツニウムを取り扱う方法としては望ましいと考えられる。しかしながら、ネプツニウムは硝酸溶液中

でIV、VおよびVIの原子価をとり、そのうちIV価およびVI価だけがTBPに抽出されることが知られている。また、それらの原子価は、他の成分あるいは共存するイオンの影響でさまざまに変化することから、ネプツニウムの抽出挙動は非常に複雑である。ネプツニウムの流れを制御するためには、その原子価を何らかの方法で制御することが必要である。本研究では、COMPASを用い、フローシート上でネプツニウムの流れを計算し、(2)と(3)の操作を達成できるような操作条件について検討した。

Fig.7にCOMPAS上に実現したPUREXプロセスを示す。フローシート中には、発電炉、剪断機、バッチ式溶解槽、給液調整装置および4つのミキサセトラのアイコンが表示されている。入力アイコンNo.4は発電炉を表現しているが、実際には再処理工場の燃料貯蔵プールである。入力アイコンNo.0および1は、共除染工程へのスクラブ液および抽出溶媒、また、No.2および3はU-Pu分配工程への抽出溶媒およびストリップ液を表している。出力アイコンNo.8および9はともにオフガス、No.15は高レベル廃液、No.20はプルトニウム製品、No.21はウラン製品への流れをそれぞれ表す。ストリーム番号(11, 13, 12)および(17, 18, 16, 19)はリサイクルループである。

ミキサセトラ内のネプツニウムの抽出挙動をシミュレートするために新たに計算コードを作成した。ネプツニウムの分配係数データ20, 21)および反応速度データ19)は既往の研究で得られた値を使用した。シミュレーションコードのプロトタイプもCOMPASを使用して作成した。作成の方法は次節で述べる。

(2)および(3)の方法でネプツニウムを取り扱うためには、共除染工程に供給されたネプツニウムを、できるだけ多く次のU-Pu分配工程へ流す必要がある。本研究では、これを実現するために、共除染工程へ供給する溶媒の流量（入力アイコンNo.1）を変化させることを試みた。本研究では、計算にあたり次のようなプロセスを想定した。共除染工程は2バンクのミキサセトラからなり、抽出部は10段、スクラブ部は5段である。1段の容積は、スクラブ部および抽出部がそれぞれ 2.0×10^{-2} および $3.0 \times 10^{-2} m^3$ である。表1に共除染工程に供給する溶液（ストリームアイコンNo.10）の組成を示す。3.0%濃縮ウラン燃料中のネプツニウムの生成量はORIGEN2によって計算した。炉形式はPWRを想定し、燃焼度20,000、30,000および40,000 MWd/U-tonについてそれぞれ計算を行った。共除染工程に供給するU(VI)濃度は250g/lに固定し、他のプルトニウムおよびネプツニウムの濃度は、ORIGEN2の計算結果に基づき、U(VI)濃度250g/lに対して比例計算で求めた。なお、ネプツニウムのVI価およびV価の濃度比、 $[Np(VI)]/[Np(V)]$ は0.43に固定した。硝酸濃度および亜硝酸濃度は、すべての燃焼度に対してそれぞれ3.0および $2.0 \times 10^{-2} mol/l$ に固定した²²⁾。表2に共除染工程に供給するスクラブ液（入力

アイコンNo.0) およびU-Pu分配工程に供給するストリップ液（入力アイコンNo.3）の組成を示す。

フローシート計算は、それぞれの燃焼度ごとに共除染工程へ供給する溶媒の流量（入力アイコンNo.2）を変化させて行い、ネプツニウムの回収率を求めた。回収率は、共除染工程に供給されたネプツニウムの総量に対してU-Pu分配工程に回収されたネプツニウムの量の比と定義した。すなわち、すべてのネプツニウムがU-Pu分配工程へ流れた場合、回収率は100%である。Fig.8にネプツニウムの回収率と共除染工程へ供給する溶媒の流量との関係を示す。図より、回収率は溶媒の供給量を増大させればそれに従い単調に増加していることがわかる。また、使用済燃料の燃焼度にはそれほど依存していないことがわかった。以上より、共除染工程に供給する溶媒の流量を制御することが、ネプツニウムをU-Pu分配工程側へ回収する一つの方法であることがわかった。

ここで注意しておかなければならぬのは、実際のプロセスにおいて、このような単純な方法でネプツニウムを回収できるとは限らないことである。なぜならば、共除染工程に供給されるネプツニウムのV価とVI価の存在比および亜硝酸濃度は前段階である溶解工程の運転条件に依存し、この挙動は未だに明かとなっていないからである。Purexプロセス内のネプツニウムの挙動については、さらなる研究が必要である。ともあれ、COMPASが、ネプツニウムの流れを制御するためのプロセスの操作条件の検討に有効であることが示された。

4-1 ミキサセトラ内の抽出挙動の解析

COMPASはプロセスフローシート計算だけでなくミキサセトラ内の抽出挙動の解析¹⁹⁾にも使用できることを次に示す。このような利用方法は研究者にとって非常に興味深いものである。Fig.9にCOMPAS上に実現したミキサセトラの1バンクを示す。1バンクは、5ステージで構成されており、各々のステージは下向きの白抜き矢印をもつ正方形のアイコンで表されている。1つのステージに関するシミュレーションコードは、次の単純な物質収支式から作成した。

$$X_{out,j} = \frac{Q_{x,in}X_{in,j} + Q_{y,in}Y_{in,j} + S_j}{Q_{x,out} + Q_{y,out}D_j} \quad (1)$$

$$Y_{out,j} = D_j X_{out,j} \quad (2)$$

ここに、

D 分配係数

Q 流量

S 反応による生成量

X 水相中の成分濃度

Y 水相中の成分濃度

添え字は、

in 入力

out 出力

j 成分

x 水相

y 有機相

をそれぞれ表す。考慮した成分はU(VI)、Pu(IV)および硝酸である。各段はすべての成分に対して平衡を仮定した。3章で述べたように、ミキサセトラの中間部からの入力は、装置"mix"を使用して実現した。"calculation"ボタンをクリックすると、収束解を得るまで自動的に繰り返し計算を実行する。計算結果は、通常どおり各ストリームのアイコンをクリックすれば表示することができるが、Fig.10に示すように濃度プロファイルをグラフの形式で出力することも可能である。このように、1ステージのシミュレーションプログラムを作成し、フローシート上でこれらのステージを接続するだけで、1バンクのミキサセトラのシミュレーションコードが完成し計算を自動的に行うことができる。すなわち、COMPASは、繰り返し計算のアルゴリズムと入出力のインターフェースを提供しているので、研究者はそれらのプログラム作成から開放され、抽出や反応の解析に集中できることになる。

以上より、COMPASはシミュレーションコードのプロトタイプ作成、実験室規模の実験の計画にも有効であることがわかる。なお、ミキサセトラ以外のパルスカラム型抽出器あるいは遠心抽出器に対しても数学的なモデルを変更することによってほぼ同様に使用可能である。

5 まとめ

COMPASは、再処理プロセスのフローシート計算を行うために開発された。フローシートの作成は、マウスの操作で簡単に行えるため、フローシートの変更にも容易に対応できる。計算結果の表示もマウスで簡単に行え、グラフによる出力も可能である。2つの使用例により、COMPASが、再処理プロセスのフローシート計算だけでな

く1つの抽出装置のシミュレーションにも有効であることを示した。COMPASは、使用済燃料再処理の研究および開発のあらゆる面において適用可能である。

引用文献

- 1) HORWITZ, E.P. et al.: *Solvent Extr.Ion Exch.*, 3, 75(1985).
- 2) PETRICH, G. et al.: *Proc.ISEC90*, 555(1992).
- 3) HARRISON, J.W. et al.: *Proc.ISEC86*, 1, 131(1986).
- 4) WESTERBERG, A.W. et al.: "Process flowsheeting", (1979), Cambridge Univ. Press.
- 5) BIEGLER, L.T.: "Chemical Process Simulation", *Chem.Eng.Prog.*, 85[10], 50 (1989).
- 6) 坂本進、本間俊司、古閑二郎、松本史朗：埼玉大学紀要、工学部、25, 33(1991).
- 7) HELLER, D.: "XView Programming Manual", (1990), O'Reilly & Associates, Inc.
- 8) NYE, A.: "Xlib Programming Manual", (1990), O'Reilly & Associates, Inc.
- 9) GONDA, K., OKA, K., FUKUDA, S.: PNCT-841-79-26, (1979).
- 10) GONDA, K., MATSUDA, T.: PNCT-841-82-19, (1982).
- 11) CROFF, A.G.: *Nucl. Technol.*, 62, 335(1983).
- 12) CROFF, A.G.: ORNL-TM-7175, (1980).
- 13) KOGA, J., HOMMA, S., KANEHIRA, O., MATSUMOTO S., GOTO, M., YASU, T., KAWATA, T.: *RECOD'91*, vol.II, 687(1991).
- 14) HOMMA, S., KOGA, J., MATSUMOTO, S., KAWATA,T.: *J. Nucl. Sci. Tecnol.*, 30[9], 959(1993).
- 15) GROENIER, W.S.: ORNL-4746, (1972).
- 16) RICHARDSON, G.L., SWANSON, J.L.: HEDL-TME75-31, (1975).
- 17) WATSON, S.B., RAINY, R.H.: ORNL-TM-5123, (1975).
- 18) MITCHELL, A.D.: ORNL-TM-6565, (1979).
- 19) HOMMA, S., KOGA, J., MATSUMOTO S.: Evaluation of Aqueous Reactions in PUREX Extraction Process, *RECOD'94*, vol.III(1994).
- 20) PETRICH, G., KOLARIK, Z.: KfK3080, (1981).
- 21) HOMMA, S., TAKANASHI, M., KOGA, J., MATSUMOTO S.: *Sci. Eng. Reports Saitama Univ.*, 27, 5(1993).
- 22) TSUBOYA, T., TANAKA, T., NEMOTO, S., HOSHINO T.: *Proc.ISEC74*, 1985 (1974).

Table 1 Flow rate and concentrations fed into co-decontamination process

Burn-up	[MWd/Ut]	20,000	30,000	40,000
Flow rate	[m ³ /h]	5.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}
U(VI)	[g/l]	250.0	250.0	250.0
Pu(IV)	[g/l]	1.85	2.38	3.20
Np(V)	[g/l]	5.05×10^{-2}	1.09×10^{-1}	1.92×10^{-1}
Np(VI)	[g/l]	2.16×10^{-2}	4.67×10^{-2}	8.25×10^{-2}
HNO ₃	[mol/l]	3.0	3.0	3.0
HNO ₂	[mol/l]	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}

Table 2 Flow rate and concentrations in scrub and strip solution

	Scrub solution	Strip solution
Input icon in Fig.7	No.0	No.3
Flow rate [m ³ /h]	5.0×10^{-2}	3.2×10^{-2}
HNO ₃ [mol/l]	3.0	2.0
U(IV) [g/l]	-	71.4
Hydrazine [mol/l]	-	0.5

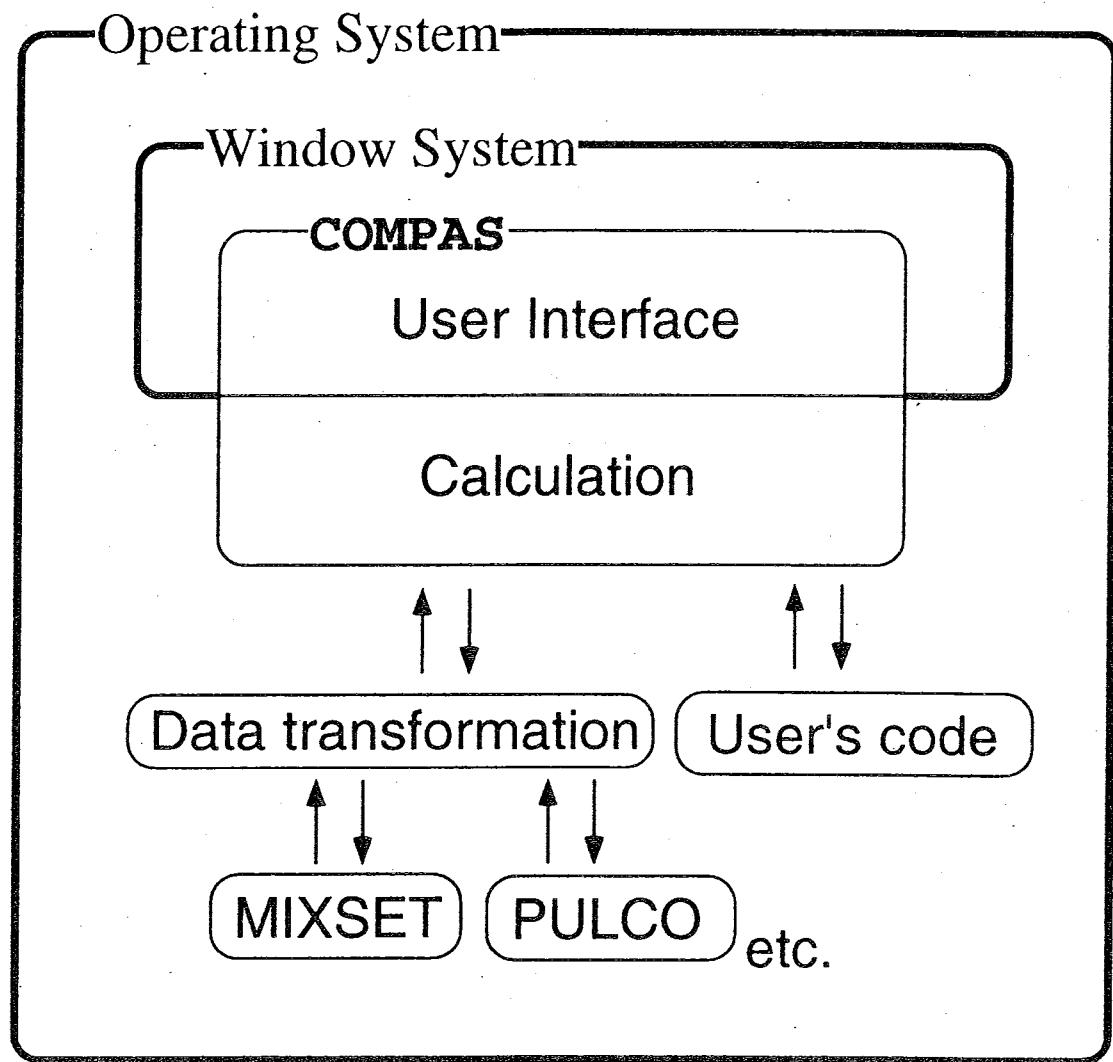


Fig.1 Hommà et. al.

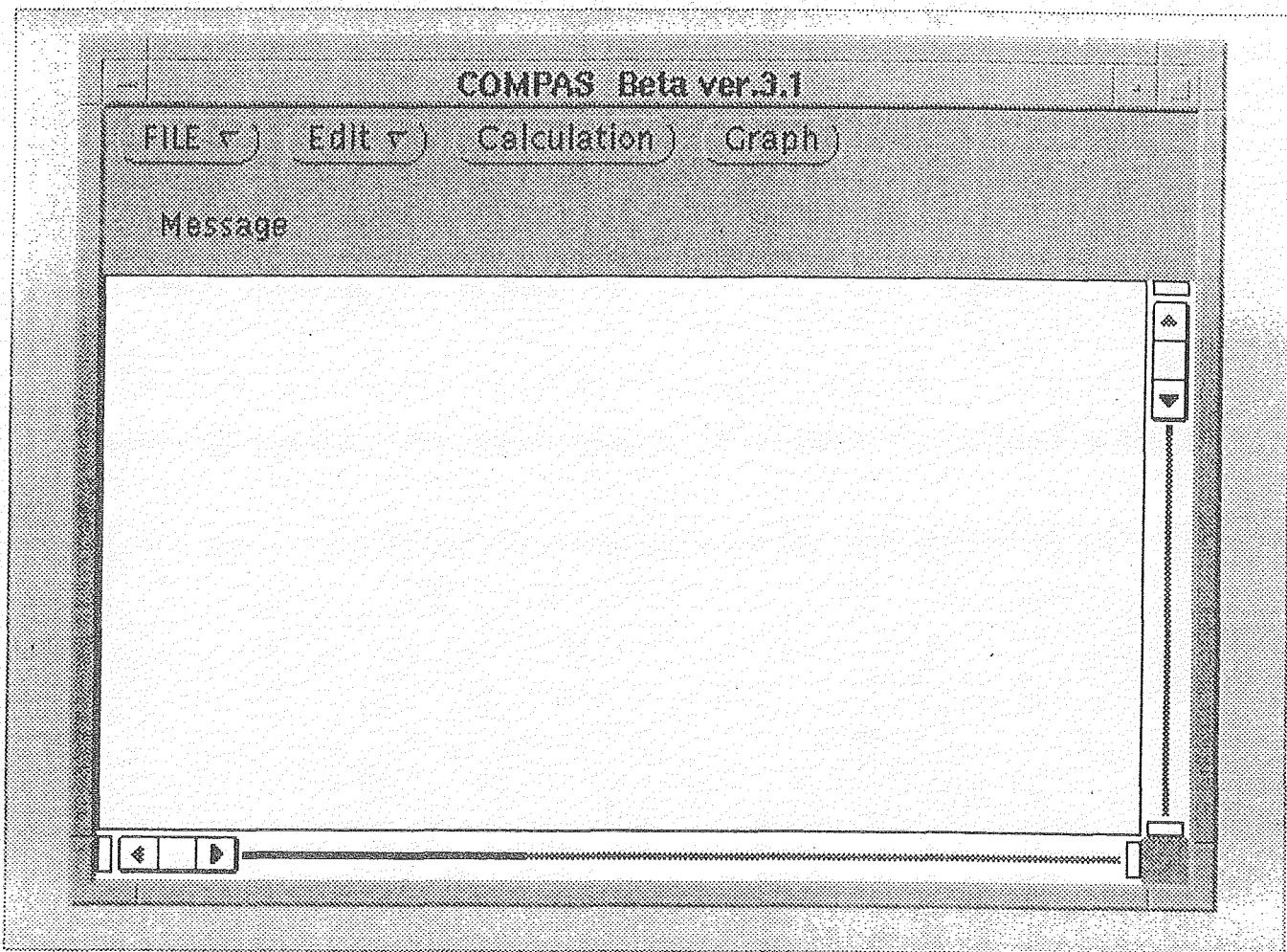


Fig.2 Homma et.al.

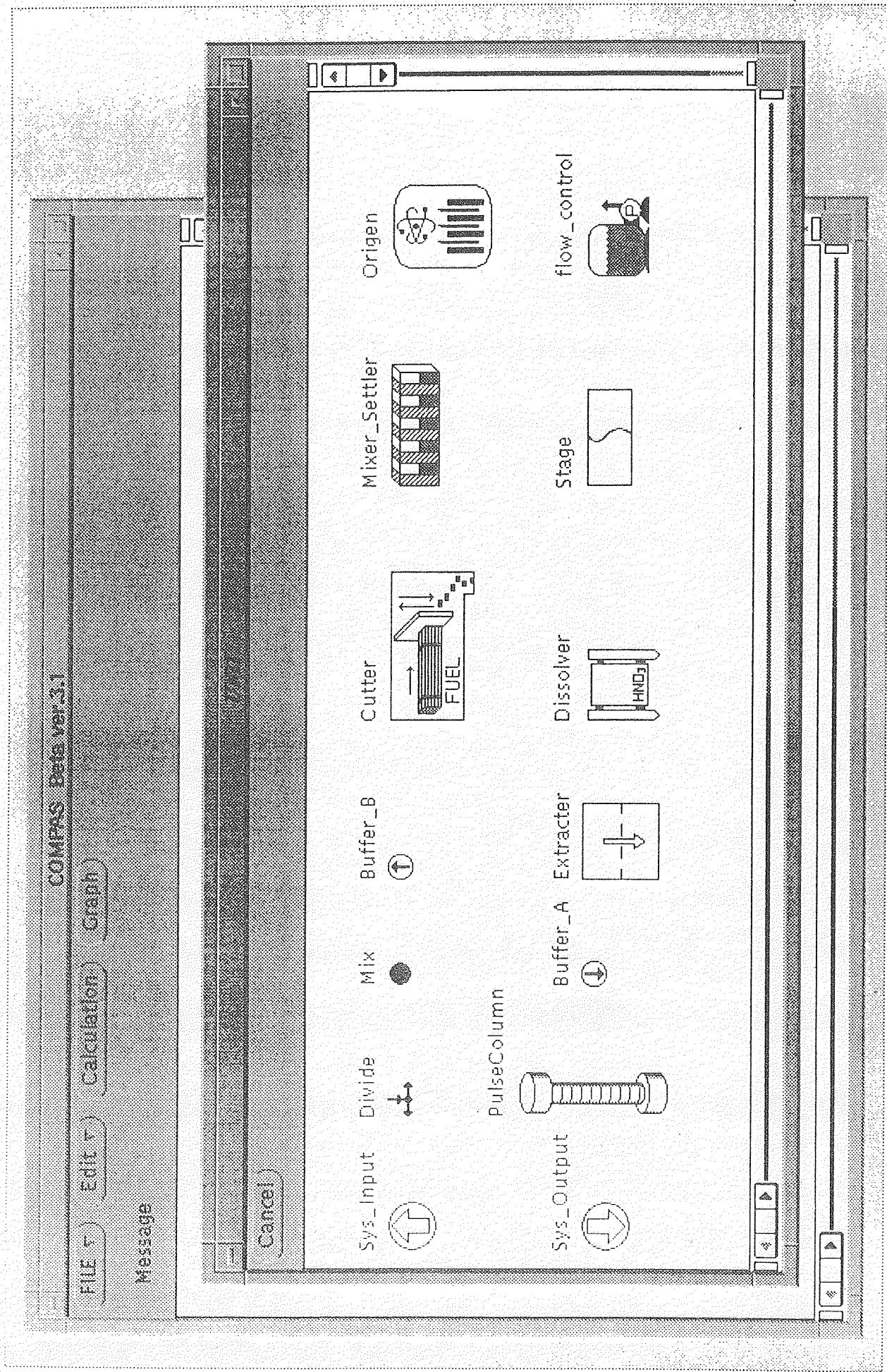


Fig. 3 Homma et. al.

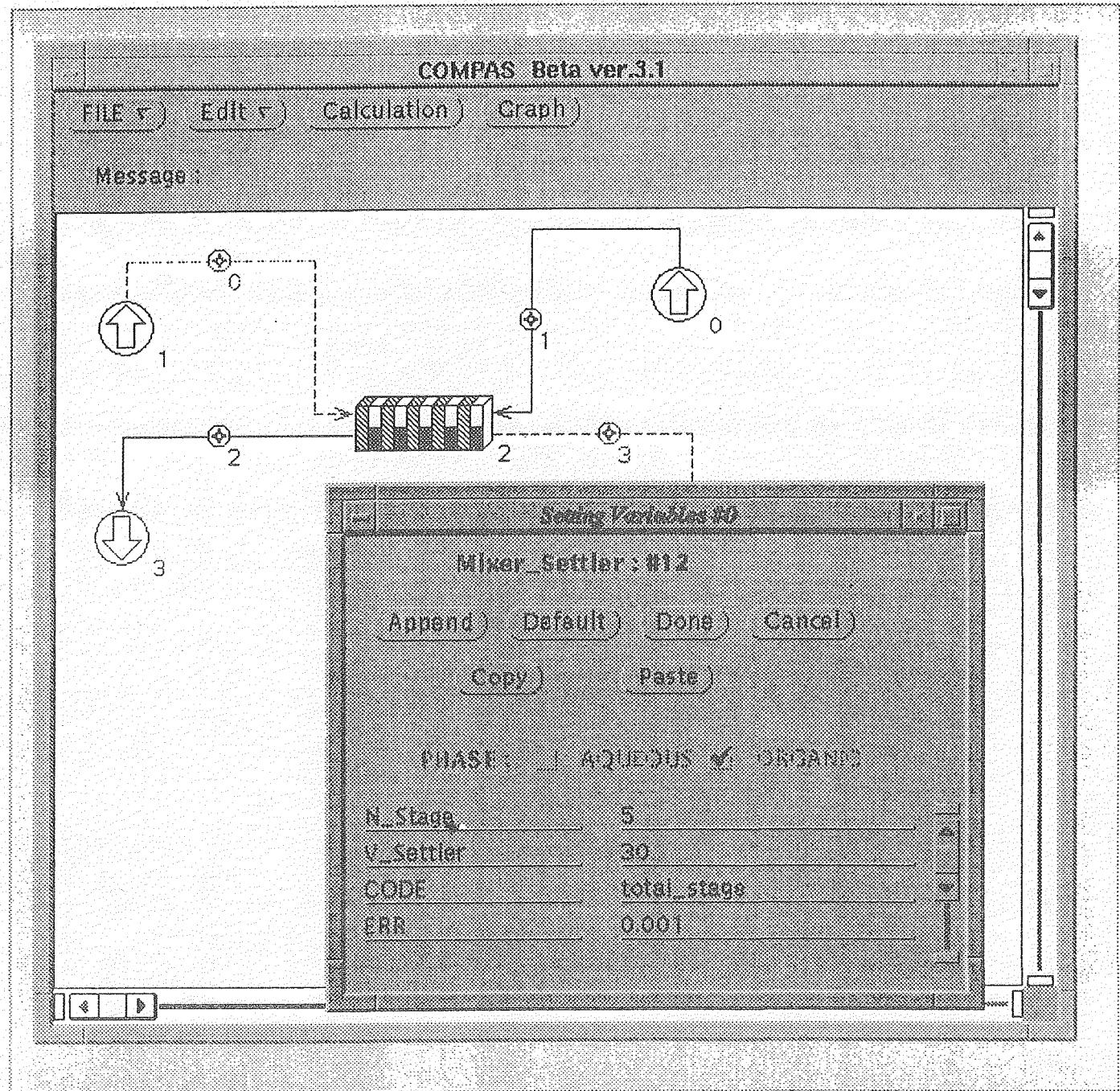


Fig.4 Homma et. al.

Setting Variables #0	
Origin:	Default
Append	<input type="button" value="Done"/>
<input type="button" value="Cancel"/>	
<input type="button" value="Copy"/>	<input type="button" value="Paste"/>
PLASMA	421E23
ENRICH	3.0
BURNUP	30000
SPC_POWER	45
COOL_TIME	200
REACTOR	path
CODE	algen2

Input Window

Setting Variables #0	
Origin:	Default
<input type="button" value="Append"/>	<input type="button" value="Done"/>
<input type="button" value="Cancel"/>	
<input type="button" value="Copy"/>	<input type="button" value="Paste"/>
PLASMA	421E23
ENRICH	3.0
BURNUP	30000
SPC_POWER	45
COOL_TIME	200
REACTOR	path
CODE	algen2

Output Window

Fig. 5 Homma et. al.

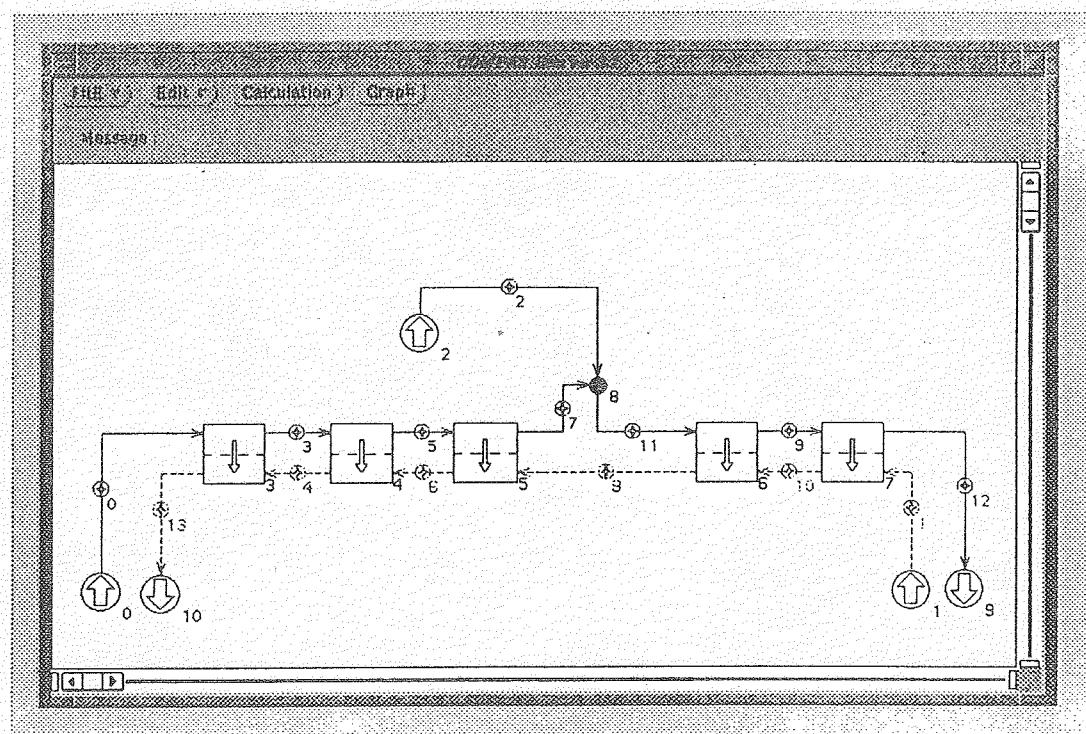
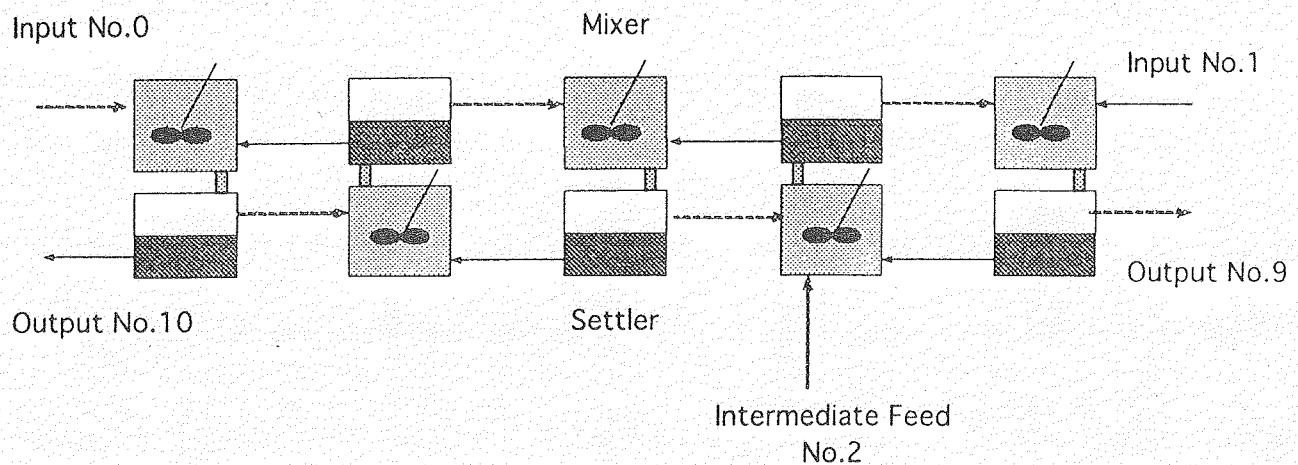


Fig. 6 Homma et. al.

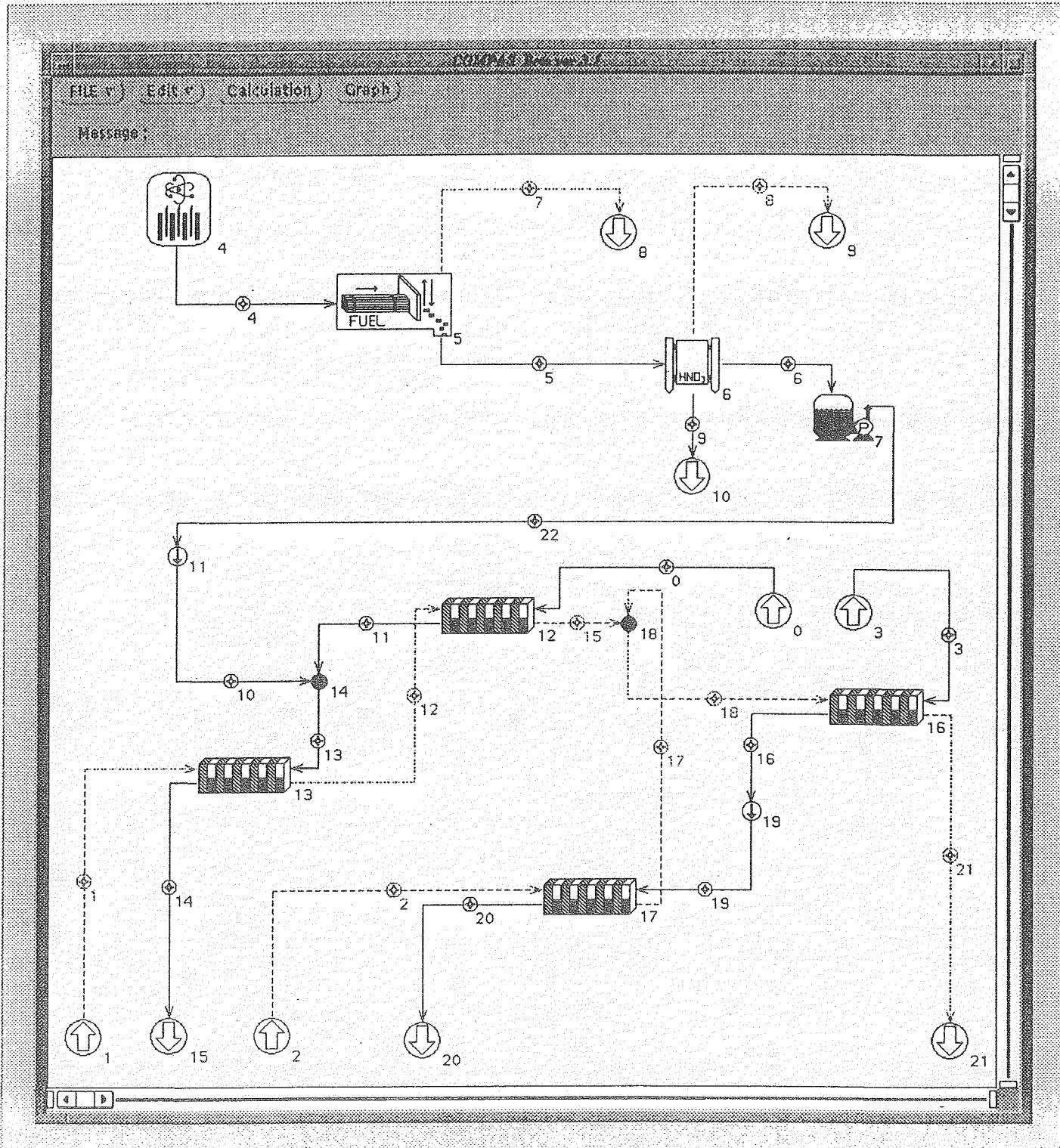


Fig. 7 Homma et. al.

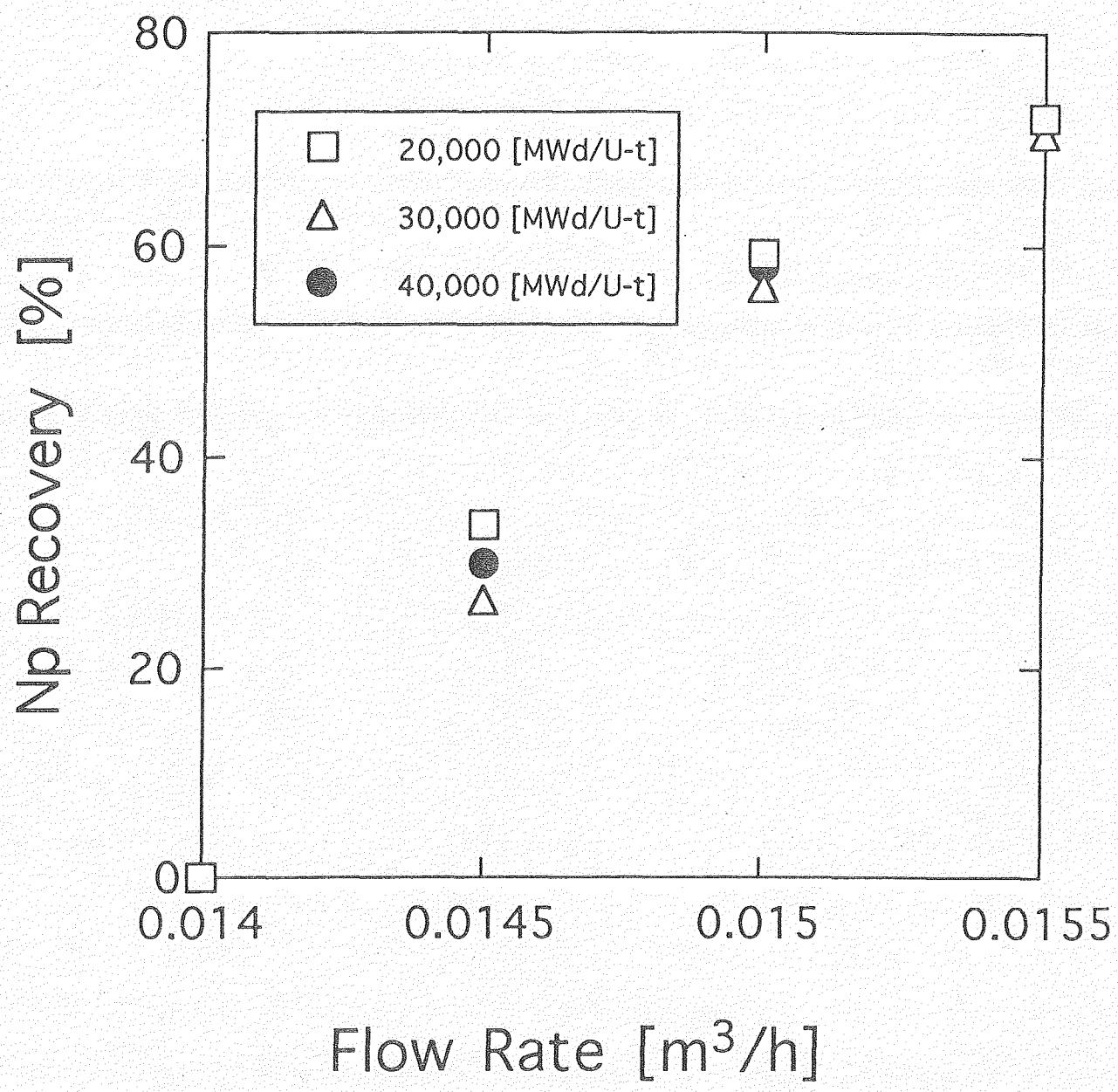


Fig. 8 Homma et. al.

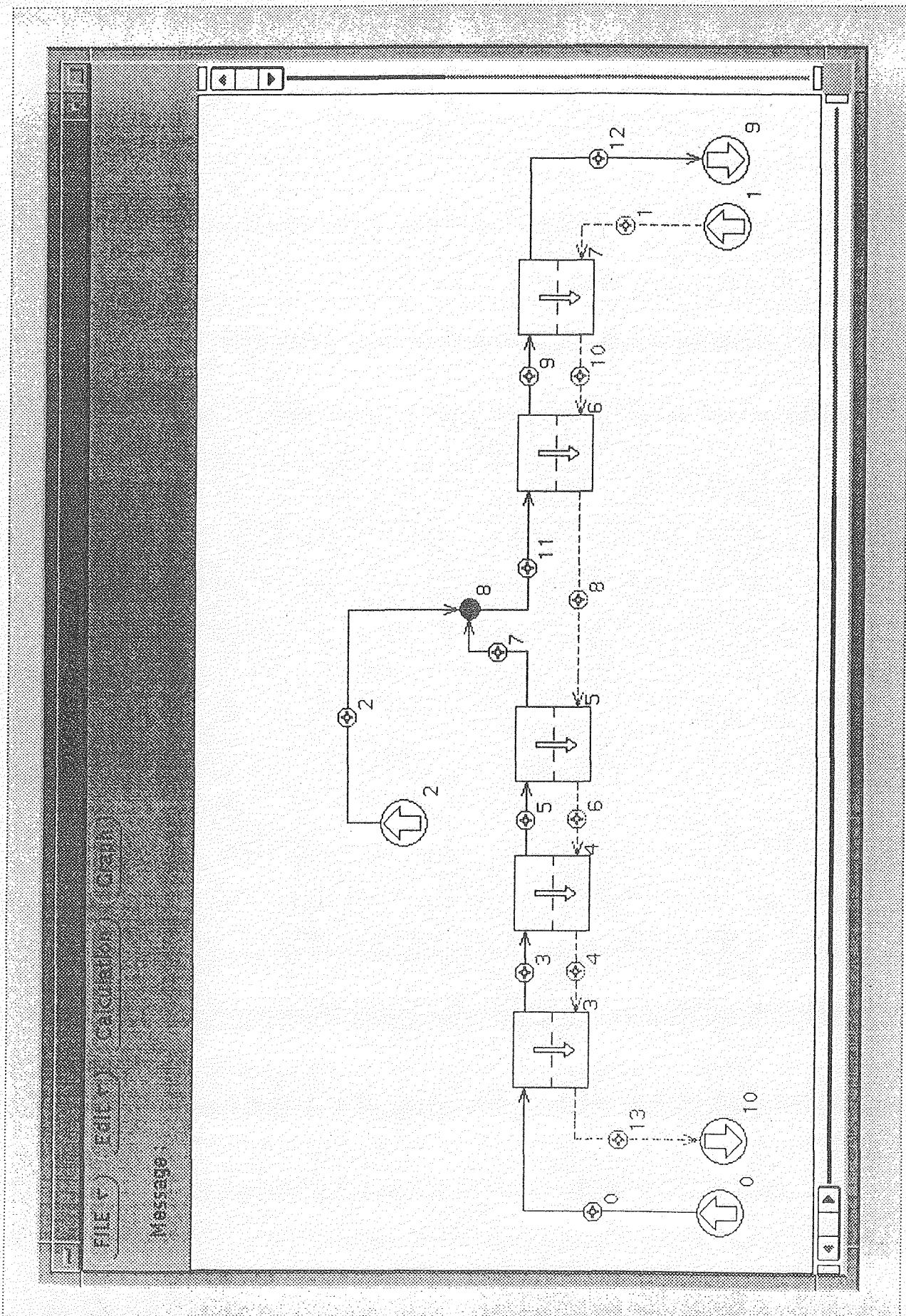


Fig. 9 Homma et. al.

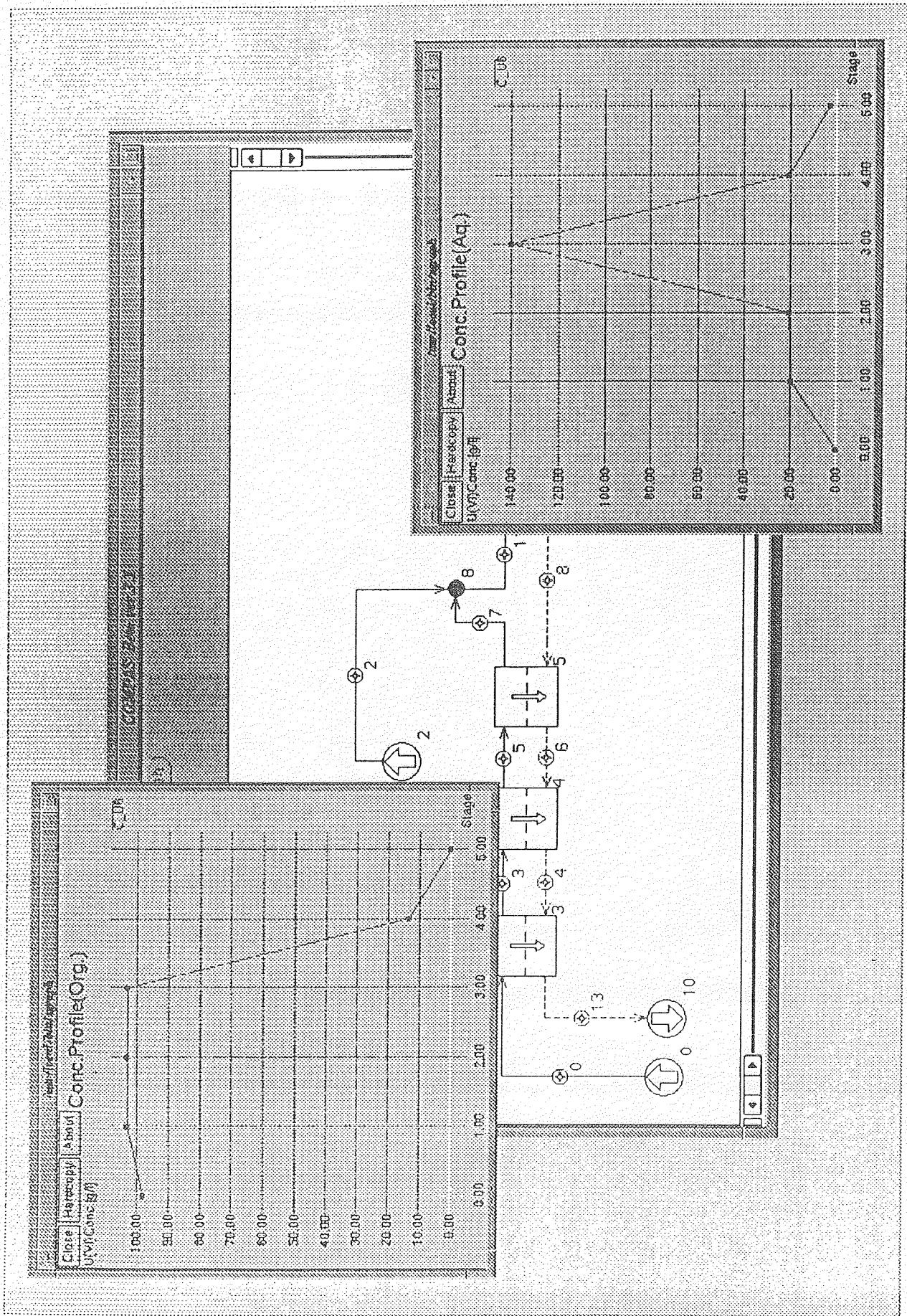


Fig. 10 Homma et. al.