

JNC TJ8400 2000-054

微量生成物のプロセス内挙動に関する研究(Ⅳ)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

2000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下さい。

〒 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)
2000

JNC TJ 8400 2000-054
2000年2月

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

古閑 二郎* 新里 卓史*

要 旨

再処理プロセスの運転において生成する微量成分のプロセス内挙動について数値シミュレーションを行なう上で、市販のダイナミカルシステムツールである "STELLA" の適用の可能性を検討した。

前年度までの検討対象であったアジ化水素酸について、ヒドラジンと亜硝酸との反応から生成するアジ化水素酸について抽出器内の濃度の時間変化を "STELLA" でシミュレーションした。本シミュレーションでは、 MIXSET-X で各抽出器内の主要成分の定常濃度を求めた後、ヒドラジンと亜硝酸との反応から生成するアジ化水素酸について各抽出器内の濃度の時間変化を決定した。シミュレーションの結果は、前年度までの結果と同様であった。

本研究の結果から、 "STELLA" は微量成分のプロセス内挙動の数値シミュレーションに適用できることがわかった。

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

JNC TJ 8400 2000-054
February, 2000

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

Jiro Koga* and Takushi Shinzato*

Abstract

The "STELLA" which is a tool for simulation of dynamical systems applied to the numerical simulation of the behavior of minor constituent, such as hydrazoic acid, forming and extinguishing on the operation of reprocessing process. The concentration of hydrazoic acid forming by the reaction of nitrite and hydrazine were determined by use of STELLA after the determination of concentration of main constituents by MIXSET-X.

The results from simulation is shown that the STELLA is applicable to the numerical simulation of the behavior of minor constituent.

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

第1章	緒言	
第2章	U-Pu 分配工程の説明	1
2-1	U-Pu 分配工程の概略	2
2-2	ミキサセトラの説明	3
第3章	シミュレーションソフトの説明	
3-1	COMPAS の概略	4
3-2	MIXSET-X (ミックスセット・テン) の説明	4
3-3	STELLA の説明	5
第4章	U-Pu 分配工程での反応式	
4-1	U-Pu 分配工程で生成・消費される成分	6
4-2	アジ化水素酸の生成・消費反応	6
4-3	放射線分解によるアジ化水素酸の生成・消滅反応	7
4-4	アジ化水素酸の分配係数	9
第5章	微視的なシミュレーションモデルの説明	
5-1	プラントモデルをシミュレーションモデルに変化させるときの注目点	12
5-2	ミキサ内の物質収支の微視的記述	13
5-3	セトラ内の物質収支の微視的記述	14
5-4	分配反応についての説明	15
5-5	シミュレーションモデルの主要な微分方程式	16
5-6	ミキサ・セトラ内での化学反応の増減量 ΔR の説明	17
第6章	シミュレーションアルゴリズムの説明	
6-1	シミュレーションアルゴリズムができるまでの流れ	18
6-2	シミュレーションアルゴリズム	18
第7章	対象としたプラントモデルのデータ	
7-1	対象としたプラントモデル内のミキサセトラのスペック	20
7-2	入り口濃度と流量の設定 (条件 A)	21
7-3	入り口濃度と流量の設定 (条件 B)	22
第8章	シミュレーション結果と考察	
8-1	MIXSET での計算結果	23
8-2	{ $k_1=0, k_2=0, k=1, dt=0.5$, (条件 A)} におけるシミュレーション結果	27
8-3	{ $k_1=0, k_2=0, k=1, dt=0.5$, (条件 B)} におけるシミュレーション結果	28
8-4	実測値との比較	29
第9章	結言	
9-1	研究結果についてのまとめ	31
9-2	これからの課題	31

第1章 諸言

現在、軽水炉使用済み核燃料再処理プロセスとしては、世界中で広く、Purex 法が用いられている。近年、その Purex 法再処理プロセスの一つである WAK 再処理プラントを解体した際に、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。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。その後の調査によると、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されるとは考えられず、アジ化水素酸から間接的に生成したと考えられている。

アジ化水素酸自身も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。そのため、アジ化水素自身も再処理施設の火災・爆発事故の原因の一つとして考えられている。

アジ化水素酸は、ヒドラジンと亜硝酸の反応により主に生成する。ヒドラジンは、Purex 法再処理プロセス内の 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。それゆえ、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性がある。

これまでの研究において、実際のプラントを対象に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みられた。また去年まで使用していた COMPAS が使えなくなったため、今年度の研究は、シミュレーションコードをビジュアルシンキングツール “STELLA” を用いてプログラムすることから始めた。

第2章 U-Pu 分配工程の説明

本研究では、プラントモデルとして東海村の再処理施設の U-Pu 分配工程を対象とする。以下に、概要と簡単な説明を記述する。

2-1 U-Pu 分配工程の概略

東海村の再処理施設における U-Pu 分配工程の概略を図 2-1 に示す。

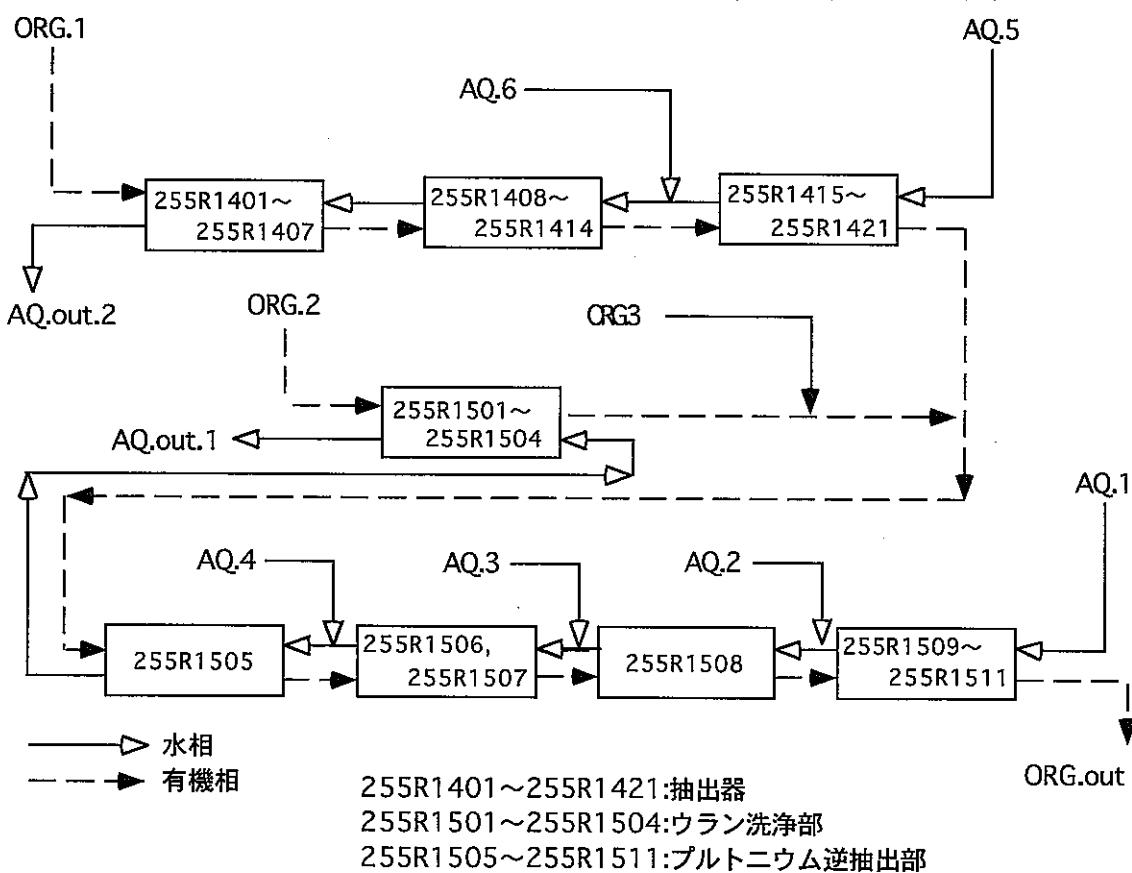


図 2-1 U-Pu 分配工程の概略

図中の 255R1401~1421、255R1501~1511 という数字はミキサセトラのバンク番号を表している。ミキサセトラの説明は後に示す。

溶解工程後のウラン、プルトニウム溶液を、連続的に 255R1401 に供給し、有機溶媒 (30% TBP-n ドデカン) によりウランおよびプルトニウムを有機溶媒に抽出し、核分裂生成物 (FP) を分離する。

255R1401~1421においてウラン、プルトニウムを抽出した有機溶媒は、Pu 精製工程からのウランを含む有機溶媒とともに255R1505に供給される。

255R1501~1511は、Pu逆抽出部とU洗浄部とからなる。Pu逆抽出部では、有機溶媒中のプルトニウムを硝酸ウラナスヒドラジン混合溶液により還元し、プルトニウムを水相中に逆抽出する。ウランの洗浄部では、有機溶媒を加えて、水相中に同伴したウランを有機相中に回収する。

プルトニウムを含む水相は、プルトニウム精製工程の調整槽へ送られる。一方、ウランを含む有機相は、255R1511を出て、次の工程に入る。ここでウランは希硝酸により水相中に逆抽出され、ウランを含む水相は、ウラン精製工程の調整槽へ送られる。

2-2 ミキサセトラの説明

もっとも基本的な液液抽出装置で、混合・分散して抽出を行わせる混合機（ミキサー）と両相を分離する沈降器（セトラー）とが組になっている。この1組で1段と数え、水相と有機相を連続した多数の段に向流に接触させる方式を向流多段抽出といい、広く採用されている。

ミキサで水相・有機相を一緒に攪拌することにより両相を混合させる。セトラで上下に分離した水相・有機相を、別々の出口を用いて流出させることにより分離する。

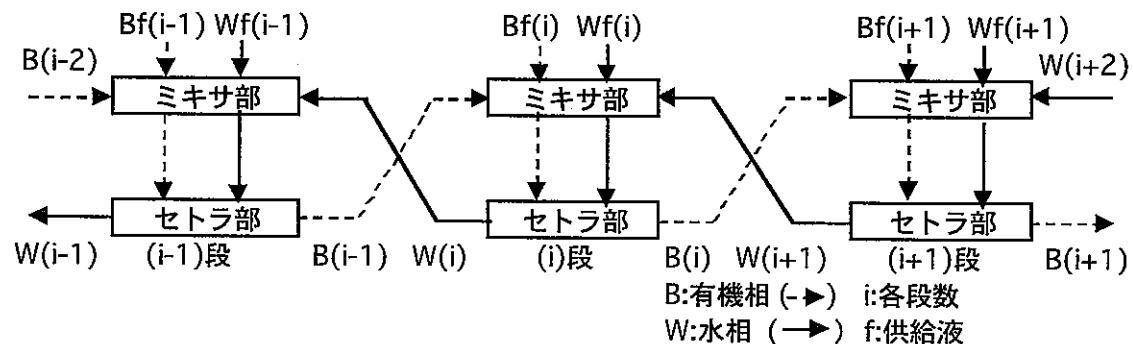


図 2-2 ミキサセトラの概要

図 2-1 の水相・有機相の流れは、互いに連結したミキサセトラごとに上記の図 2-2 のように接しあう。

本研究でのモデルプラントには、1401~1421, 1501~1511の計32個のミキサセトラが含まれている。

第3章 シミュレーションソフトの説明

去年まで使っていた COMPAS と今年から新しくなった MIXSET、そして今年から新しく導入した STELLA の説明を以下に記述する。

3-1 COMPAS の概略

一言でいえば GUI である。プロセスをアイコン化して接続し、様々なプロセス解析コードとリンクさせ、COMPAS の画面を通してリンクしているソフトでプロセス計算を行う。去年までは、COMPAS のグラフィックインターフェイスで MIXSET を実行させることでシミュレーションさせていたが、本研究では STELLA を用いる。

3-2 MIXSET-X（ミックスセット・テン）の説明

ミキサテトラ型の連続抽出器を用いた使用済み核燃料再処理の溶媒抽出工程を対象とした、定常状態及び過渡変化のシミュレーションを行うコードであり、核燃料サイクル開発機構が開発した。去年までは、Revised MIXSET を使用していたが、今年からは改良版の MIXSET-X を使用している。

MIXSET-X では、抽出器における水相・有機相それぞれの入り口での流量、各成分の濃度、Pu (IV) 還元剤の種類、抽出器の寸法及びステージ数を与えると、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。

MIXSET-X の詳細な説明として、FP、TRU を含めた 31 成分の分配係数及び、合計 45 の化学反応速度式を内蔵している。また数値解法に、陰解法スキームに基づく数値計算手法を採用している。さらに、単純な貯槽モデルを新たに導入してプロセス液のフィードバックを模擬した計算を可能とし、簡易的な溶媒劣化計算の機能も組み込まれている。

その上、各成分毎に複数の分配係数を内蔵し、計算インプット上でそれらを選択することや内蔵した化学反応速度式の速度を計算インプット上で調節すること、さらに化学反応速度を 0 とすることによって反応を抑制することも可能である。

3-3 STELLA の説明

分野を問わずにクリエーション・ベースの学習－考える方法を学び、理解を積み上げ、洞察力を養う－を支援するために特に開発されたソフトウェアである。つまり、自分の仮説を提示した後、それをシミュレートするためのソフトウェアである。STELLA を使用することによって、それらのプロセスあるいはシステムの中で実際になにが起こっているのかについての知識を、グラフまたは表を手軽に作成できる。これらの特性により、ビジュアルシンキングツールと呼ばれる。

本研究では、ミキサセトラに対するモデルを作ることにより複数の微分方程式を連立させ、ミキサセトラ用のシミュレーションコードを作成し、注目しているアジ化水素酸の抽出挙動を解析する。

第4章 U-Pu 分配工程での反応式

本研究で対象とするアジ化水素酸に関する化学反応式を以下に示す。

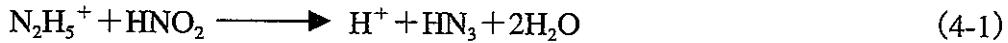
4-1 U-Pu 分配工程で生成・消費される成分

HNO₃, U(VI), Pu(IV), Pu(III), U(IV), HNO₂, N₂H₅⁺, Pu(V), Pu(VI)の主要な9成分に加え、HN₃, N₂H₃⁺, NH₄⁺, FPなどが少量存在している。

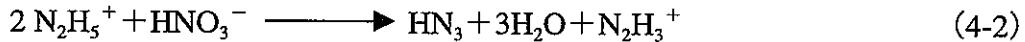
本研究では、HN₃の生成・消費速度を求めるために、HNO₃, U(VI), Pu(IV), Pu(III), U(IV), HNO₂, N₂H₅⁺, Pu(V), Pu(VI), N₂H₃⁺, NH₄⁺の11成分だけを取り扱うこととした。

4-2 アジ化水素酸の生成・消費反応

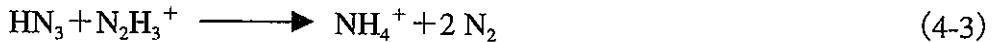
アジ化水素酸は再処理工程内で主にヒドラジンと亜硝酸との反応により生成する。



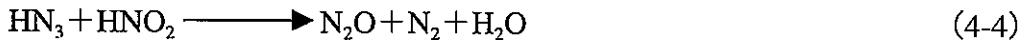
また、放射線あるいはTcが存在するとヒドラジンと硝酸イオンとの反応からもアジ化水素酸が生成する。



アジ化水素酸は、式(4-2)で生成したN₂H₃⁺によってNH₄⁺およびへN₂と分解される。



式(4-1)、(4-2)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N₂OおよびN₂へと分解する。

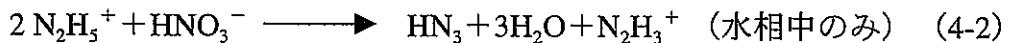
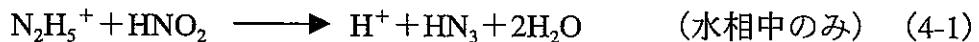


ヒドラジンは、TBPに抽出されないためPurexプロセスの他の工程に拡散することはなく、硝酸ヒドラジン水溶液として供給される抽出工程にのみ存在する。そのため、式(4-1)、(4-2)の反応はU-Pu分配工程及びPu精製工程にのみ起こり、その他の工程においてアジ化水素酸が生成することはない。

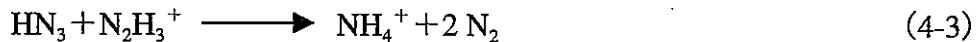
アジ化水素酸の生成・消費に関しては、以上の4つの反応があげられる。 HN_3 と HNO_2 は、ミキサセトラ中での濃度が低いため、式(4-4)の反応は、十分無視できると思われる。

従って、本研究では、アジ化水素酸に関して

生成反応



消費反応



の3つの反応だけが起こると仮定する。これら3つの反応の反応速度式を下に示す。

$$r_0 = 37000 \times [\text{H}^+] \times [\text{N}_2\text{H}_5^+] \times [\text{HNO}_2] \quad (4-1)'$$

$$r_1 = k_1 \times [\text{N}_2\text{H}_5^+]^2 \times [\text{NO}_3^-] \quad (\text{仮定}) \quad (4-2)'$$

$$r_2 = k_2 \times [\text{HN}_3] \times [\text{N}_2\text{H}_3^+] \quad (\text{仮定}) \quad (4-3)'$$

ここで、 r は mol/l/min 、 $[]$ は mol/l である。式(4-2), (4-3)の詳細な反応速度式は不明であるが、本研究では、後にこれらの反応も考慮できるように上記のようにそれぞれ反応速度式を仮定した。

4-3 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4-1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^+ 、窒素の増加及び減少を表している。最初、放射線量 R 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

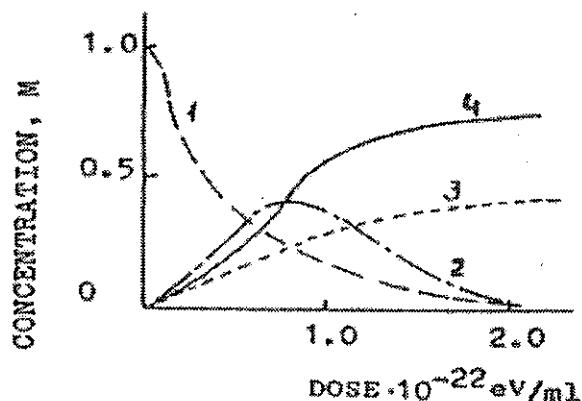


図4-1, ヒドラジン溶液の放射線分解による
アジ化水素酸の生成量

は増加している。そして、放射線量 R が 0.60×10^{-22} [eV/ml] の時に最大値を示し、その後減少していく。これは、式 (4-3) で示した消費反応の影響である。つまり、放射線分解によって生成したアジ化水素酸の一部が、 $N_2H_3^+$ と反応して NH_4^+ と N_2 になるためである。また、図中より、放射線量 R が 2.00×10^{-22} [eV/ml] を越えたとき、放射線によるアジ化水素酸の全生成量は、式 (4-3) によってすべて消費されるということがわかる。

量論的な立場から図 4-1 を考察すると、図中の 1 のヒドラジンの減少量により、放射線分解によるアジ化水素酸の生成量を求められることがわかる。また、図中の 2 により、放射線分解による生成量から式 (4-3) による消費量を差し引いたアジ化水素酸の正味の量がわかる。

以上のことより、去年までの研究では、アジ化水素酸の生成量を以下の手順で求めている。

まず、図 4-1 の 2 から、あるヒドラジン濃度に対する正味のアジ化水素酸の生成する割合は、放射線量 R に関する近似式にできる。

$$g = -0.359 \times [\text{radio}]^5 + 2.0748 \times [\text{radio}]^4 - 4.0744 \times [\text{radio}]^3 + 2.0725 \times [\text{radio}]^2 + 0.0041 \times [\text{radio}] + 0.00 \quad (4-5)$$

[radio] : 放射線量 R

g : 放射線によってアジ化水素酸が生成する割合

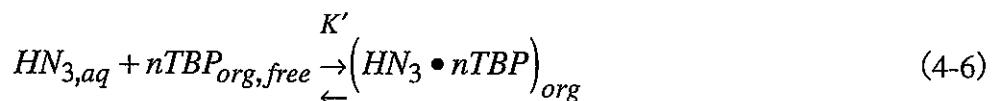
式 (4-5)において、放射線量 R を決定すると g の値が求まり、この値を水相中に残存するヒドラジンの濃度にかけることにより、放射線分解によるアジ化水素酸の生成量が求められる。一方で、ミキサセトラ内でのヒドラジンの物質収支をとるために、生成したアジ化水素酸と同量のヒドラジンを、もとのヒドラジン濃度から引いた値を次のミキサセトラに流入させる。

以上が放射線分解に関して去年まで用いていた計算方法である。しかし、図 4-1 からは、おそらく反応時間を長くした状態（定常状態）での各放射線濃度における放射線分解によるアジ化水素酸の最大生成量しか求められない。去年までの計算コードでは、その最大生成量をそのまま使っているため、水相がミキサセトラを通る毎にその最大生成量を積算していると思われる。しかし、向流多段抽出であるミキサセトラの性質から、有機相に抽出された成分は水相の向きとは逆方向に運ばれるため、単純な積算をしてはいけないと思われる。よって、微分方程式によるモデル化を行う本研究では、式 (4-5) を用いないこととする。しかし、図 4-1 からは、時間変化を表す微分方程式が得られそうにな

いため、本研究では代わりとなるヒドラジンの放射線分解によるアジ化水素酸の生成反応を組み込んではいない。

4-4 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。この反応の見かけの平衡定数 K' は、

$$K' = \frac{[HN_3 \bullet nTBP]_{org}}{[TBP]_{org,free}^n [HN_3]_{aq}} \quad (4-7)$$

また、アジ化水素酸の分配係数 D_{HN_3} は、

$$D_{HN_3} = \frac{[HN_3 \bullet nTBP]_{org}}{[HN_3]_{aq}} \quad (4-8)$$

であるから、式 (4-7), (4-8) より、アジ化水素酸の分配係数は、見かけの平衡定数 K' 及び free TBP の濃度によって、次式のように表せる。

$$D_{HN_3} = K' \times [TBP]_{org,free}^n \quad (4-9)$$

見かけの平衡定数 K' 及び反応次数 n は、Kelmers らの及び Zilberman らにより報告されている。

Kelmers らの報告では、見かけの平衡定数 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とある。また、反応次数 n は約 1 であったことから、アジ化水素酸と TBP とが 1 対 1 で抽出されることがある。

一方、Zilberman らは、種々の濃度及び温度条件の下にアジ化水素酸の分配係数を測定し、見かけの反応定数を算出している。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 濃度が減少するためである。

硝酸濃度が約 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、硝酸アンモニウムによる塩析効果は、アジ化水素酸よりもむしろ硝酸に対して働いていることが図 4-2 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、著者らは無視しても差し支えないと結論づけている。

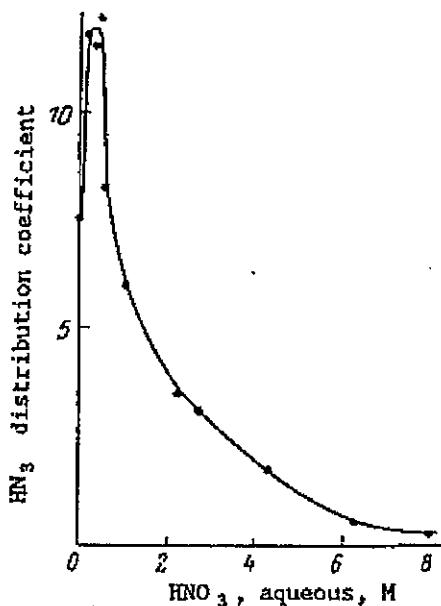


図4-3, 水相中の硝酸濃度に対する
アジ化水素酸の活量係数の変化

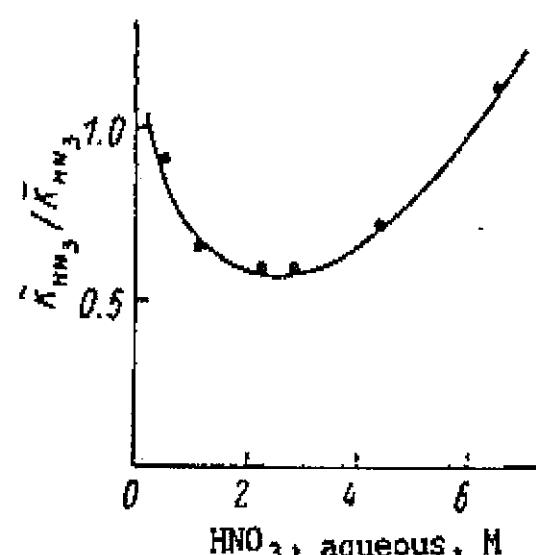


図4-2, アジ化水素酸の分配係数と水相中の
硝酸濃度との関係

以上より、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 4-3 から水相中の硝酸濃度に応じた活量係数を求める。

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{\text{HN}_3} / \bar{K}_{\text{HN}_3} &= -0.003[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}^3 + 0.074[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}^2 \\ &\quad - 0.332[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} + 0.999 \quad (4-10) \\ \tilde{K}_{\text{HN}_3} / \bar{K}_{\text{HN}_3} &; \quad \text{活量係数} \\ [\text{HNO}_3]_{\text{aq}} &; \quad \text{水相中の硝酸濃度} \end{aligned}$$

求めた活量係数に、Zilberman らが求めた真の平衡定数 9.0[l/mol]をかけて、見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。

$$[TBP]_{org,free} = [TBP]_0 - \sum [M]_{org} \cdot n_M \quad (4-11)$$

$[TBP]_0$; 有機相中の全 TBP 濃度(30%TBPにおいては約 1mol/l)、

$[M]_{org}$; 有機相中の抽出成分濃度

n_M ; 成分 M への TBP の配位数

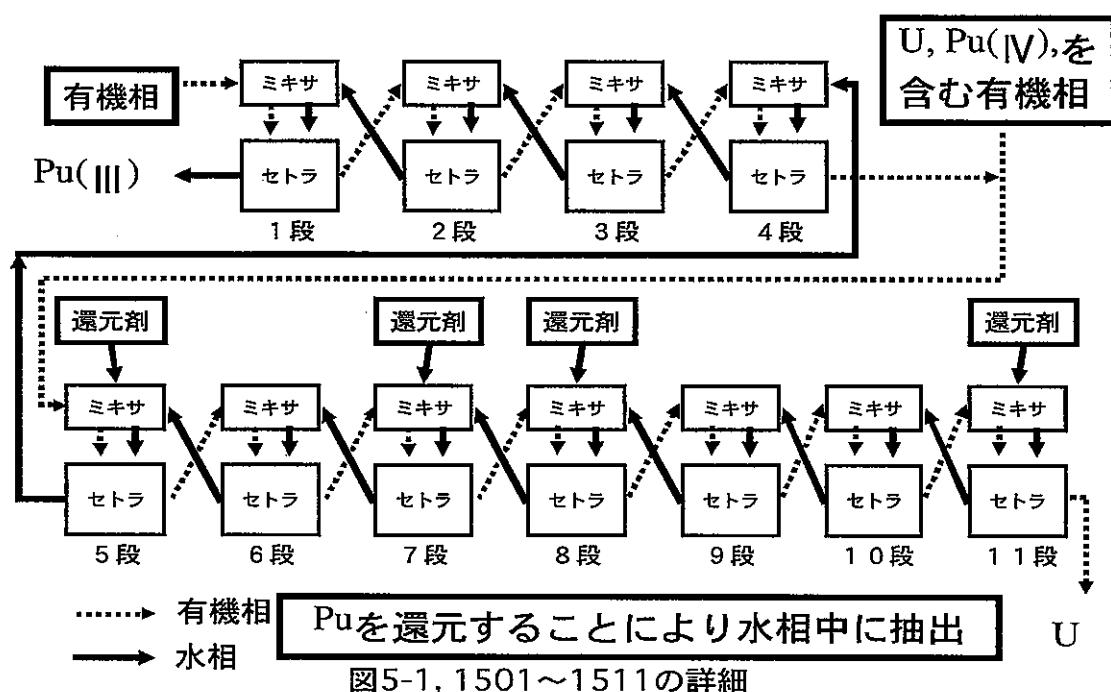
たとえば、M が HNO_3 の場合 $n_M = 1$ 、M が $UO_2(NO_3)_2$ の場合 $n_M = 2$ となる。また Σ は、有機相中の抽出成分すべての和をとることを意味する。最後に、図 2-4 で求めたみかけの平衡定数および式 (2-15) で求めた freeTBP の濃度を式(2-13)に代入し、アジ化水素酸の分配係数を求める。なお、Kelmers らの結果では、分配係数が温度に依存しているが、本コードにおいては、その温度依存性は無視した。また、Zilberman らの結果に従い、みかけの平衡定数は、硝酸以外の抽出成分濃度に依存しないと仮定した。

第5章 微視的なシミュレーションモデルの説明

ここでは、本研究で開発したシミュレーションコードの説明を、実際のモデル作りの流れを通して説明する。

5-1 プラントモデルをシミュレーションモデルに変化させるときの注目点

本研究で対象としたプラントモデルの概略は第2章によって説明したが、ここでは視覚的観点からもう一度、ミキサセトラでの水相と有機相の特徴的な流れを見るために、ミキサセトラ 1501～15011 の詳細なプラントモデルの概略を下に示す。



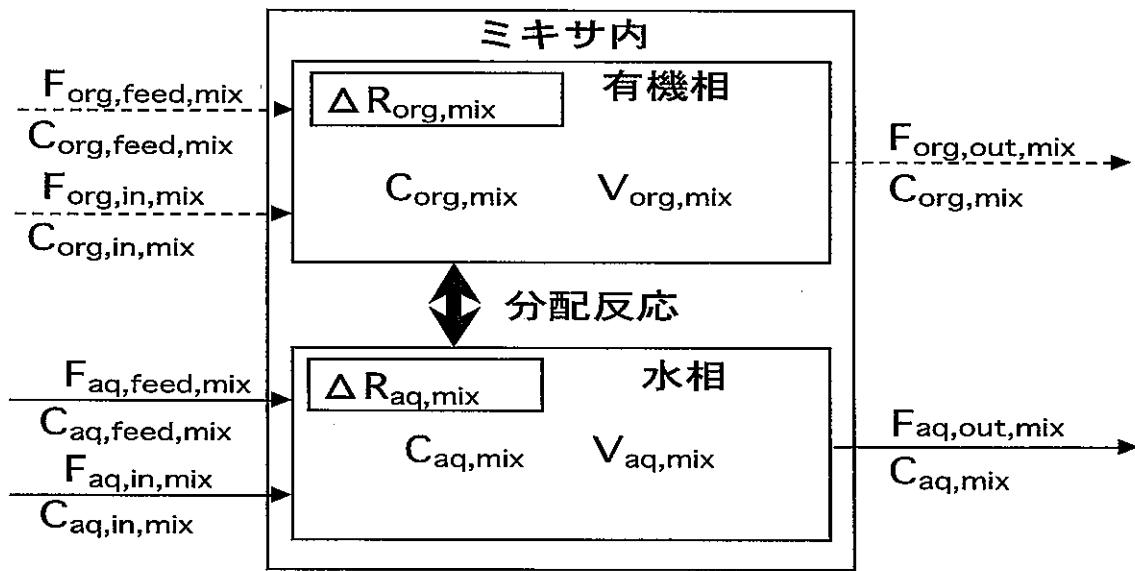
図中の1～11段は、第2章での図2-1の255R1501～1511のミキサセトラにそれぞれ対応している。よってこの図は、有機相中に含まれたU, Pu(IV)の内のPu(IV)を、還元剤である硝酸ウラナスーアヒドラジン溶液でPu(III)に還元することによって、Puを水相中に、Uを有機相に分離する部分を示している。

図5-1を見ればわかるように、ミキサセトラは特殊な装置である。これから、モデルプラント全体でのシミュレーションをするために、これらをある単純な

モデルの集合体として記述しなければならない。そこで、ミキサとセトラでの微視的な物質収支に注目する。

5-2 ミキサ内の物質収支の微視的記述

ミキサ内におけるある1成分の微小時間の経過による物質収支を以下に示す。



F : 流量 [l/s] , C : モル濃度 [mol/l] , V : 容積 [l] ,

ΔR : 生成・消費反応による増減 [mol/l/s]

in : 隣接するミキサセトラからの流入, $feed$: 供給, out : 流出

aq : 水相, org : 有機相, mix : ミキサ

図 5-2, ミキサ内の物質収支の微視的記述

この図 5-2 で、 ΔR は、注目している成分の微小時間における化学反応による増減量を表している。また、図中には分配反応が描かれているが、分配反応に関しては後で述べる。

この図で注目する点は、水相・有機相の流出がミキサ内のそれぞれの成分濃度を持っているところである。このような物質収支が成り立つためには、任意の指定した時間で、あるミキサ内のどの点においても成分濃度が一定という仮定が成り立っていないなくてはならない。しかし、この仮定が成り立たないと、時間が経つと共に収束していくモデルを作ることがとても難しくなる。よって、本研究では、この仮定が成り立っているという条件で話を進める。

以上よりミキサ内のある 1 成分に関する微分方程式（分配反応は無考慮）は、

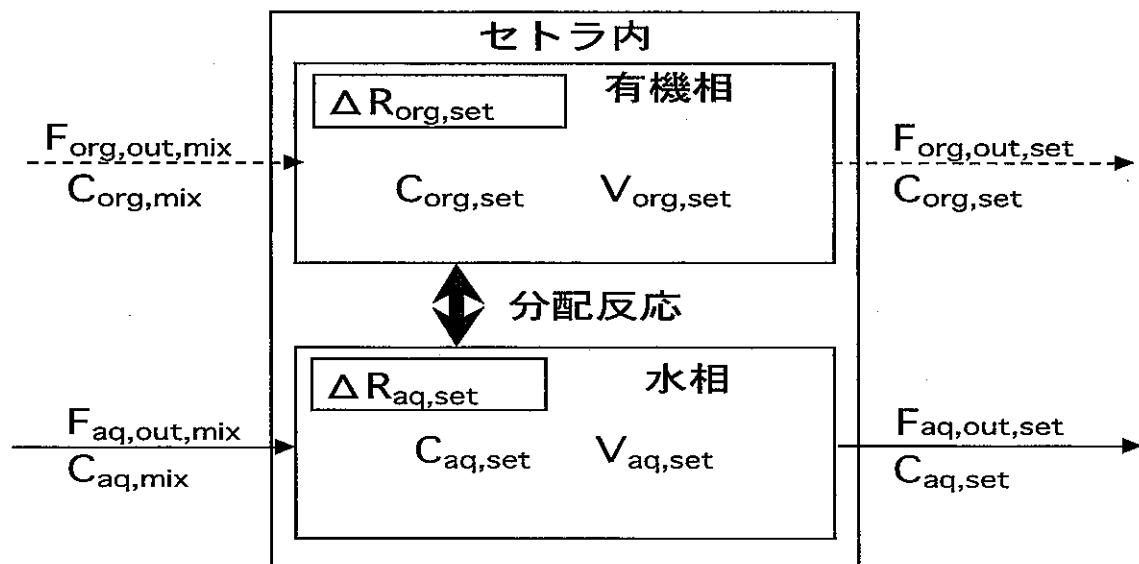
$$V_{org,mix} \times \frac{dC_{org,mix}}{dt} = F_{org,in,mix} \times C_{org,in,mix} + F_{org,feed,mix} \times C_{org,feed,mix} - F_{org,out,mix} \times C_{org,mix} + \Delta R_{org,mix} \times V_{org,mix} \quad (5-1)$$

$$V_{aq,mix} \times \frac{dC_{aq,mix}}{dt} = F_{aq,in,mix} \times C_{aq,in,mix} + F_{aq,feed,mix} \times C_{aq,feed,mix} - F_{aq,out,mix} \times C_{aq,mix} + \Delta R_{aq,mix} \times V_{aq,mix} \quad (5-2)$$

となる。

5-3 セトラ内の物質収支の微視的記述

セトラ内におけるある 1 成分の微小時間の経過による物質収支を以下に示す。



F : 流量 [l/s] , C : モル濃度 [mol/l] , V : 容積 [l] ,

ΔR : 生成・消費反応による増減 [mol/l/s]

feed : 供給, out : 流出

aq : 水相, org : 有機相, mix : ミキサ, set : セトラ

図 5-3, セトラ内の物質収支の微視的記述

この図 5-3 でも図 5-2 と同様に、 ΔR は、注目している成分の微小時間における化学反応による増減量を表している。また、同様に、図中には分配反応が描かれているが分配反応に関しては後で述べる。

ミキサでの微分方程式を導き出すときの仮定と同じ理由で、セトラでも、任意の指定した時間で、あるミキサ内のどの点においても成分濃度が一定という仮定が成り立つものとする。

以上よりセトラ内のある 1 成分に関する微分方程式（分配反応は無考慮）は、

$$V_{org, set} \times \frac{dC_{org, set}}{dt} = F_{org, out, mix} \times C_{org, mix} - F_{org, out, set} \times C_{org, set} + \Delta R_{org, set} \times V_{org, set} \quad (5-3)$$

$$V_{aq, set} \times \frac{dC_{aq, set}}{dt} = F_{aq, out, mix} \times C_{aq, mix} - F_{aq, out, set} \times C_{aq, set} + \Delta R_{aq, set} \times V_{aq, set} \quad (5-4)$$

となる。

5-4 分配反応についての説明

去年までの計算コードで、分配反応を考えるときは、分配反応に速度を持たせてはいない。おそらく、分配平衡の正反応と逆反応の速度式が不明であるために、分配平衡が成り立つまでの速度は、化学反応の速度に比べて比較的大きいという仮定が成り立っているとしているのだろう。もしかしたら、この仮定は、物質移動理論と化学反応理論により、実際常に成り立っているのかもしれない。そう考えると、水相と有機相の間で一瞬で分配するという考え方方が最適だと思われる。

しかし、本コードの要である STELLA の使用にあたって、この“一瞬で分配する”というモデルを作り上げることがどうしてもできなかった。もしかしたらできるのかもしれないが、僕にはできなかった。

よって、本研究コードでは、分配平衡の正反応と逆反応を考慮した速度式を組み込むことにする。以下にその速度式の説明を示す。

ある時刻 t における水相と有機相の成分濃度とその成分の分配率との関係に

より、時間が経つと共に分配率による分配平衡に収束していく推進力を作り上げる。

$C_{aq} \times D - C_{org}$: 正の時、有機相側に移動、負の時、水相側に移動

これは、ただ分配反応が起こる方向を決めただけなので、化学反応の速度との絶対値の関係を調節するための係数をこの推進力に掛ける。

$$(C_{aq} \times D - C_{org}) \times k \quad (5-5)$$

この係数 k は、本研究において総括物質係数と呼ぶこととする。

この係数 k により、分配反応の速度を、他の化学反応の速度より大きくしたり、小さくしたりといった調整が可能になる。

5-5 シミュレーションモデルの主要な微分方程式

式 (5-5) を分配反応として組み込んだ、ミキサセトラにおける水相・有機相での微分方程式は、

$$V_{org,mix} \times \frac{dC_{org,mix}}{dt} = F_{org,in,mix} \times C_{org,in,mix} + F_{org,feed,mix} \times C_{org,feed,mix} - F_{org,out,mix} \times C_{org,mix} \\ + \Delta R_{org,mix} \times V_{org,mix} + (C_{aq,mix} \times D_{mix} - C_{org,mix}) \times k \times V_{org,mix} \quad (5-6)$$

$$V_{aq,mix} \times \frac{dC_{aq,mix}}{dt} = F_{aq,in,mix} \times C_{aq,in,mix} + F_{aq,feed,mix} \times C_{aq,feed,mix} - F_{aq,out,mix} \times C_{aq,mix} \\ + \Delta R_{aq,mix} \times V_{aq,mix} - (C_{aq,mix} \times D_{mix} - C_{org,mix}) \times k \times V_{aq,mix} \quad (5-7)$$

$$V_{org,set} \times \frac{dC_{org,set}}{dt} = F_{org,out,mix} \times C_{org,mix} - F_{org,out,set} \times C_{org,set} \\ + \Delta R_{org,set} \times V_{org,set} + (C_{aq,set} \times D_{set} - C_{org,set}) \times k \times V_{org,set} \quad (5-8)$$

$$V_{aq, set} \times \frac{dC_{aq, set}}{dt} = F_{aq, out, mix} \times C_{aq, mix} - F_{aq, out, set} \times C_{aq, set} + \Delta R_{aq, set} \times V_{aq, set} - (C_{aq, set} \times D_{set} - C_{org, set}) \times k \times V_{aq, set}$$
(5-9)

上記の4つの微分方程式は、先に述べた分配反応を含まない微分方程式の右辺にそれぞれ対応する分配反応の推進力を加えたものである。しかし、上記の4つの式のように、分配が起こる水相・有機相に、同じ大きさの分配反応の推進力を加えるには、ある条件が必要である。それは、ミキサ・セトラ内での有機相と水相の容積が同じであることである。よって、本研究では、容器の高さに対する水相・有機相を分ける界面の高さの比、いわゆる界面レベルを、全てのミキサセトラにおいて 0.5 と仮定する。この仮定により、上記の簡略化された4つの微分方程式を得る。そして、この4つの微分方程式が、本コードにおけるメインとなる。

5-6 ミキサ・セトラ内での化学反応の増減量 ΔR の説明

式 (5-5) ~ (5-9) の微分方程式の中で、ミキサとセトラの性質的な違いは一見するだけではあまりないように見える。しかし、攪拌させるミキサと分離させるセトラの性質的な違いは、化学反応の増減量である ΔR に隠されている。攪拌しているミキサに対し、穏やかな流れのセトラではどう考えても反応速度定数は違うと考えられる。また、ミキサでは水相・有機相の混合相であるが、セトラでは分離した相であるため、反応速度に関わる溶媒効果を考えるとさらに複雑になる。

以上のような理由による、ミキサとセトラでの化学反応の速度式の違いを正確に表すのはとても難しいので、本研究では、これらの違いを無視することとする。つまり、ミキサでもセトラでも、同じ化学反応の速度式を用いて ΔR を計算することにする。

第6章 シミュレーションアルゴリズムの説明

ここでは、どういった流れでシミュレーションアルゴリズムができたのかを示す。

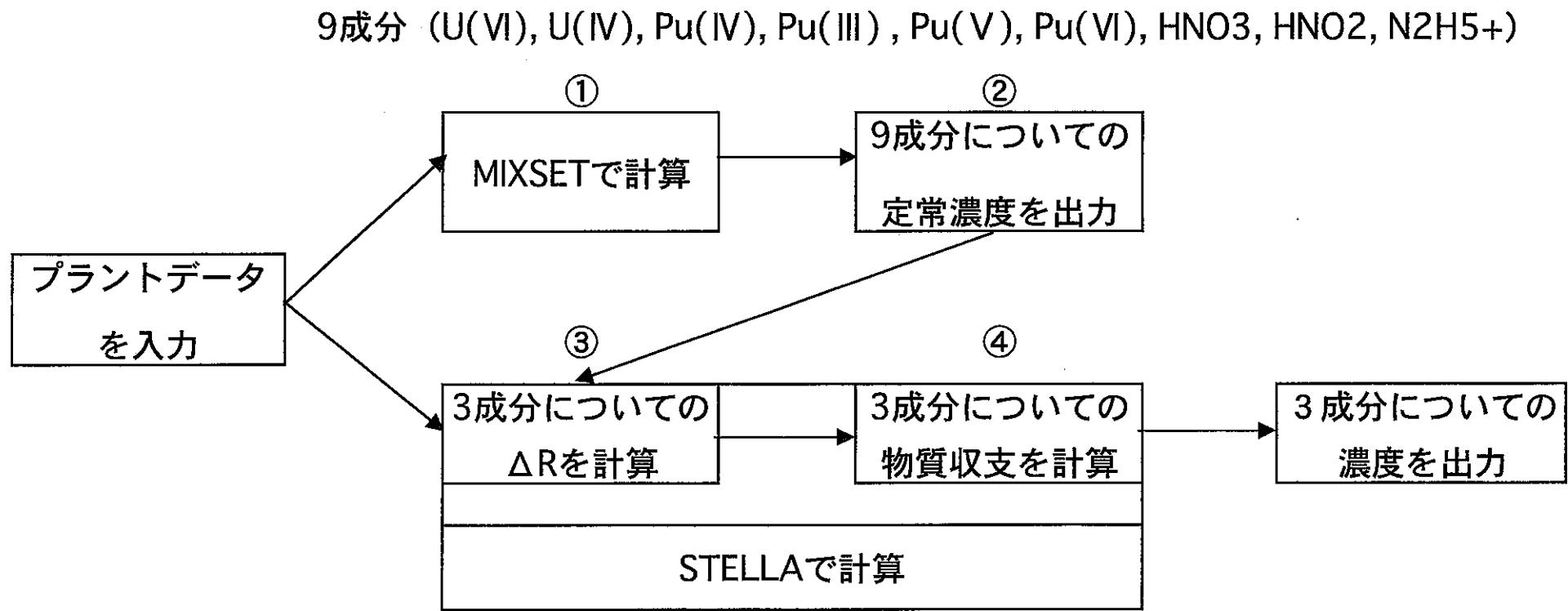
6-1 シミュレーションアルゴリズムができるまでの流れ

第5章で導いた4つの微分方程式を元に、STELLA内で、図2-1のプラントモデルに沿ってモデルを組み上げた。そして、アジ化水素酸の生成・消費反応だけでなく、それに関わるヒドラジン・亜硝酸・硝酸の各ミキサセトラにおける水相・有機相中の濃度を求めるために、U-Pu分配工程での主要な11成分(U(VI), U(IV), Pu(IV), Pu(III), Pu(V), Pu(VI), HNO₃, HNO₂, N₂H₅⁺, HN₃, N₂H₃⁺, NH₄⁺)に対してのシミュレーションを STELLA上で行った。その結果、膨大な計算量のため、使用しているパソコンではメモリ不足が起こり、計算することができなかった。

そこで、計算量を減らすために、既存のミキサセトラ用のシミュレーションコードである、MIXSETを利用することにした。MIXSETで取り扱っている9成分(U(VI), U(IV), Pu(IV), Pu(III), Pu(V), Pu(VI), HNO₃, HNO₂, N₂H₅⁺)についての各ミキサ・セトラにおける水相・有機相中の濃度を、まず、MIXSETで求めた。また、MIXSETを利用したことにより、アジ化水素酸が生成されることのない、図2-1中の255R1401~1421のミキサセトラに対する計算を省略することができた。

6-2 シミュレーションアルゴリズム

HN₃, N₂H₃⁺, NH₄⁺の3成分に限定されたSTELLA上のモデルに、MIXSETで求めた9成分の濃度を利用することにより、各ミキサ・セトラにおける水相・有機相中のアジ化水素酸の増加速度が表せるので、後はモデルプラント全体での物質収支をSTELLAで求めた。図6-1にシミュレーションアルゴリズムを記す。



3成分 (HN₃, N₂H₃⁺, NH₄⁺)

図6-1, シミュレーションアルゴリズム

第7章 対象としたプラントモデルのデータ

本研究でのシミュレーションで対象としたプラントモデルの諸データを以下に示す。また、本研究では、入り口濃度が異なる2つの条件{(条件A)と(条件B)}についてシミュレーションを行ったので、その条件についても示す。

7-1 対象としたプラントモデル内のミキサセトラのスペック

本研究で対象としたプラントモデル内のミキサセトラのスペックを図7-1に示す。

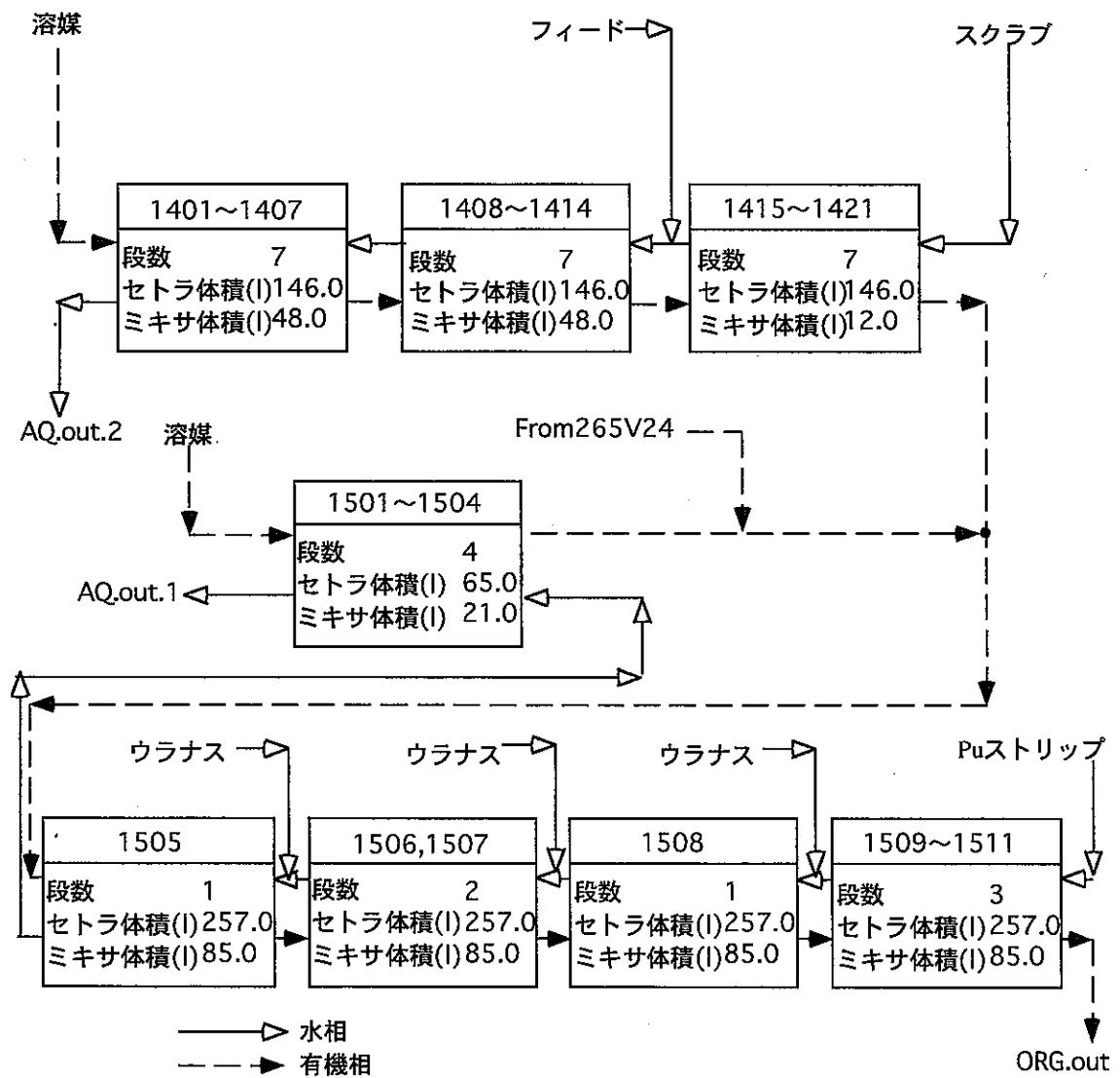


図7-1, ミキサセトラのスペック

7-2 入り口濃度と流量の設定（条件 A）

本研究で（条件 A）として使用した入り口濃度と流量を図 7-2 に示す。

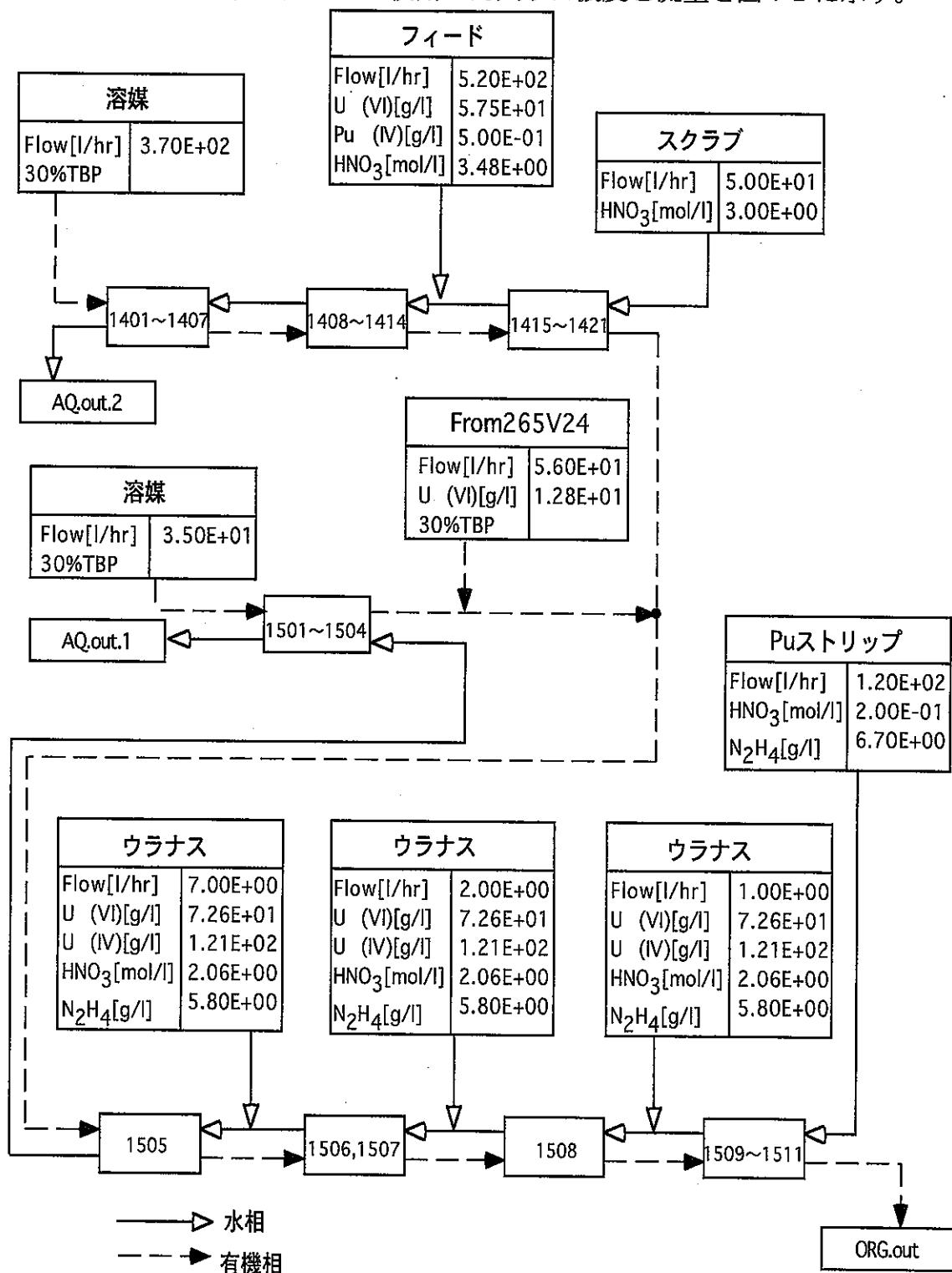


図 7-2, 入り口濃度と流量の設定（条件 A）

7-3 入り口濃度と流量の設定（条件 B）

本研究で（条件 A）として使用した入り口濃度と流量を図 7-2 に示す。

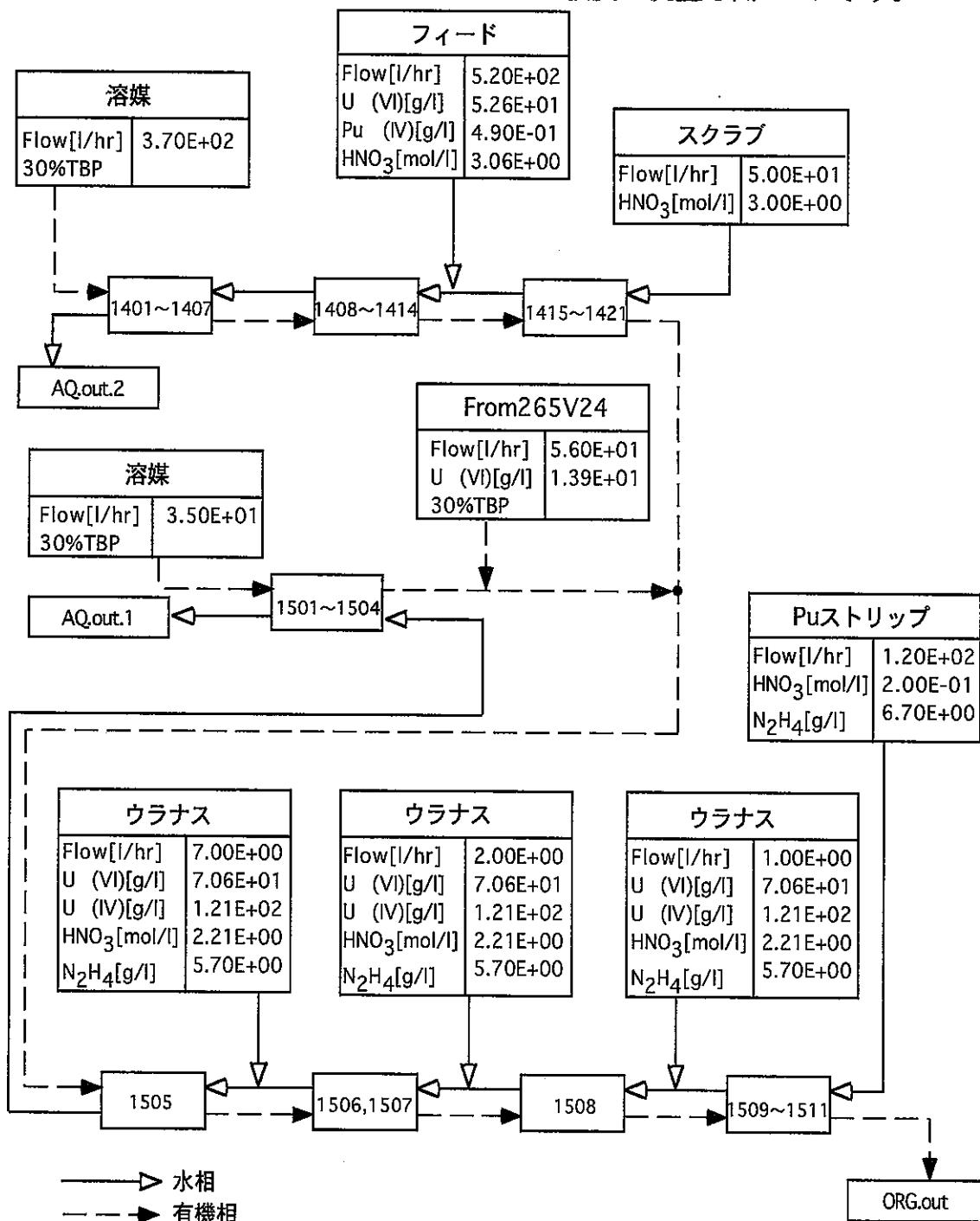


図 7-3, 入り口濃度と流量の設定（計算 B）

第8章 シミュレーション結果

8-1 MIXSET での計算結果

前の章で設定された（条件 A）, （条件 B）について MIXSET に計算させた、9 成分 (U(VI) , U(IV) , Pu(IV) , Pu(III) , Pu(V) , Pu(VI) , HNO_3 , HNO_2 , N_2H_5^+) のミキサ・セトラ毎、そして水相・有機相毎での濃度を図 8-1, 8-2, 8-3, 8-4 に示す。

段	ミキサ, 水相									
	HNO_3	U(VI)	Pu(IV)	Pu(III)	U(IV)	HNO_2	N_2H_5^+	Pu(V)	Pu(VI)	
1	1.06E+00	8.86E-03	1.84E-05	8.37E-03	1.22E-02	4.43E-09	1.90E-01	1.64E-12	8.45E-16	
2	1.12E+00	3.18E-02	1.97E-05	8.41E-03	1.46E-02	4.61E-09	1.91E-01	1.59E-12	8.03E-16	
3	1.10E+00	6.34E-02	1.85E-05	8.41E-03	1.57E-02	4.56E-09	1.92E-01	5.19E-12	2.33E-15	
4	1.09E+00	8.32E-02	1.71E-05	8.37E-03	1.68E-02	4.51E-09	1.93E-01	8.70E-11	3.52E-14	
5	1.08E+00	8.82E-02	6.95E-05	8.33E-03	1.92E-02	1.20E-07	1.95E-01	6.32E-09	6.78E-11	
6	5.75E-01	1.54E-01	1.51E-07	6.32E-04	1.14E-02	2.49E-09	2.05E-01	1.93E-10	1.44E-12	
7	3.69E-01	1.98E-01	5.27E-10	1.57E-05	9.33E-03	3.43E-09	2.06E-01	4.31E-12	2.13E-14	
8	2.63E-01	2.26E-01	7.41E-12	3.22E-07	3.76E-03	4.78E-09	2.07E-01	6.11E-14	4.85E-16	
9	2.10E-01	2.34E-01	7.36E-13	6.03E-09	2.83E-04	5.95E-09	2.08E-01	1.28E-15	7.49E-17	
10	1.94E-01	2.18E-01	1.35E-13	1.10E-10	1.75E-05	6.39E-09	2.08E-01	1.49E-16	2.79E-17	
11	1.92E-01	1.68E-01	6.49E-14	2.08E-12	1.03E-06	6.31E-09	2.09E-01	3.38E-17	1.10E-17	

段	ミキサ, 有機相									
	HNO_3	U(VI)	Pu(IV)	Pu(III)	U(IV)	HNO_2	N_2H_5^+	Pu(V)	Pu(VI)	
1	2.03E-01	8.82E-02	6.61E-05	2.23E-04	6.01E-03	5.90E-08	0.00E+00	0.00E+00	1.80E-15	
2	1.53E-01	2.12E-01	4.77E-05	1.42E-04	4.75E-03	4.49E-08	0.00E+00	0.00E+00	1.15E-15	
3	1.15E-01	2.89E-01	3.08E-05	9.46E-05	3.47E-03	3.52E-08	0.00E+00	0.00E+00	2.43E-15	
4	1.01E-01	3.19E-01	2.40E-05	7.82E-05	3.12E-03	3.12E-08	1.15E-32	0.00E+00	3.16E-14	
5	9.69E-02	3.26E-01	9.41E-05	7.45E-05	3.44E-03	8.05E-07	0.00E+00	0.00E+00	5.82E-11	
6	4.53E-02	3.39E-01	1.19E-07	4.07E-06	1.26E-03	2.17E-08	0.00E+00	0.00E+00	1.16E-12	
7	2.70E-02	3.48E-01	3.26E-10	8.41E-08	8.36E-04	3.32E-08	0.00E+00	0.00E+00	1.62E-14	
8	1.85E-02	3.51E-01	4.05E-12	1.56E-09	3.02E-04	5.01E-08	0.00E+00	1.80E-48	3.64E-16	
9	1.48E-02	3.47E-01	3.85E-13	2.83E-11	2.19E-05	6.71E-08	0.00E+00	0.00E+00	5.77E-17	
10	1.43E-02	3.34E-01	7.24E-14	5.36E-13	1.41E-06	7.81E-08	0.00E+00	0.00E+00	2.33E-17	
11	1.65E-02	2.91E-01	3.90E-14	1.16E-14	9.58E-08	9.30E-08	0.00E+00	0.00E+00	1.16E-17	

表 8-1, MIXSET で計算した 9 成分の各濃度 (mol/l) {ミキサ (条件 A)}

段	HNO3	U (VI)	Pu (IV)	Pu (III)	U (IV)	HNO2	N2H5+	Pu (V)	Pu (VI)
1	1.06E+00	9.24E-03	2.97E-05	8.33E-03	1.18E-02	4.54E-09	1.90E-01	3.04E-12	2.37E-15
2	1.12E+00	3.23E-02	3.02E-05	8.41E-03	1.42E-02	4.61E-09	1.90E-01	2.59E-12	1.87E-15
3	1.10E+00	6.39E-02	2.64E-05	8.41E-03	1.53E-02	4.57E-09	1.91E-01	2.69E-12	1.62E-15
4	1.09E+00	8.36E-02	2.36E-05	8.37E-03	1.63E-02	4.53E-09	1.92E-01	1.59E-11	8.28E-15
5	1.08E+00	9.03E-02	2.21E-05	8.37E-03	1.75E-02	4.50E-09	1.93E-01	3.08E-10	2.19E-13
6	5.76E-01	1.55E-01	2.37E-07	6.32E-04	1.10E-02	2.44E-09	2.04E-01	1.06E-10	5.31E-15
7	3.70E-01	1.98E-01	1.36E-09	1.57E-05	8.95E-03	3.57E-09	2.05E-01	4.27E-12	1.08E-16
8	2.63E-01	2.26E-01	1.94E-11	3.22E-07	3.55E-03	4.98E-09	2.06E-01	6.19E-14	2.63E-18
9	2.10E-01	2.34E-01	2.01E-12	6.03E-09	2.63E-04	6.22E-09	2.07E-01	1.36E-15	1.09E-18
10	1.94E-01	2.18E-01	3.30E-13	1.10E-10	1.62E-05	6.71E-09	2.08E-01	1.76E-16	1.15E-18
11	1.92E-01	1.68E-01	4.56E-14	2.10E-12	9.54E-07	6.75E-09	2.09E-01	4.44E-17	5.23E-19

セトラ、有機相

段	HNO3	U (VI)	Pu (IV)	Pu (III)	U (IV)	HNO2	N2H5+	Pu (V)	Pu (VI)
1	2.08E-01	9.07E-02	2.18E-06	2.87E-04	3.52E-03	1.25E-05	0.00E+00	8.58E-17	1.72E-15
2	1.57E-01	2.14E-01	1.26E-06	1.89E-04	2.50E-03	6.42E-06	0.00E+00	3.80E-17	1.11E-15
3	1.19E-01	2.91E-01	7.15E-07	1.25E-04	1.63E-03	2.81E-06	0.00E+00	4.73E-17	2.38E-15
4	1.04E-01	3.21E-01	5.10E-07	1.02E-04	1.38E-03	2.04E-06	1.13E-32	5.10E-16	3.11E-14
5	9.90E-02	3.27E-01	3.36E-06	1.65E-04	2.44E-03	1.81E-06	0.00E+00	2.65E-13	5.77E-11
6	4.64E-02	3.40E-01	3.18E-09	4.18E-06	7.23E-04	8.98E-08	0.00E+00	5.65E-16	1.16E-12
7	2.79E-02	3.49E-01	5.94E-12	8.45E-08	3.87E-04	6.42E-08	0.00E+00	9.33E-18	1.62E-14
8	1.89E-02	3.52E-01	1.13E-13	1.57E-09	1.15E-04	5.90E-08	0.00E+00	2.85E-19	3.64E-16
9	1.48E-02	3.47E-01	8.37E-14	2.86E-11	7.31E-06	6.77E-08	0.00E+00	6.61E-20	5.77E-17
10	1.43E-02	3.34E-01	5.82E-14	5.48E-13	4.58E-07	7.82E-08	0.00E+00	3.18E-20	2.32E-17
11	1.65E-02	2.91E-01	3.85E-14	1.22E-14	3.38E-08	9.30E-08	0.00E+00	1.64E-20	1.16E-17

表 8-2, MIXSET で計算した 9 成分の各濃度 (mol/l) {セトラ (条件 A)}

ミキサ,水相										
段	HN03	U (VI)	Pu (IV)	Pu (III)	U (IV)	HN02	N2H5+	Pu (V)	Pu (VI)	
1	1.17E+00	1.36E-03	2.85E-05	8.16E-03	9.79E-03	4.48E-09	1.89E-01	3.05E-12	2.98E-15	
2	1.24E+00	5.46E-03	2.79E-05	8.28E-03	1.24E-02	4.70E-09	1.90E-01	2.33E-12	2.02E-15	
3	1.23E+00	1.73E-02	2.59E-05	8.28E-03	1.42E-02	4.72E-09	1.91E-01	3.66E-12	2.71E-15	
4	1.22E+00	3.98E-02	2.47E-05	8.24E-03	1.55E-02	4.66E-09	1.92E-01	4.69E-11	3.16E-14	
5	1.20E+00	6.05E-02	7.20E-05	8.16E-03	1.81E-02	1.10E-07	1.94E-01	3.86E-09	5.44E-11	
6	6.81E-01	1.07E-01	2.81E-07	8.28E-04	1.28E-02	2.19E-09	2.05E-01	1.74E-10	1.48E-12	
7	4.36E-01	1.47E-01	1.45E-09	2.69E-05	1.03E-02	2.87E-09	2.06E-01	5.31E-12	2.88E-14	
8	2.98E-01	1.78E-01	2.18E-11	6.82E-07	4.29E-03	4.16E-09	2.07E-01	1.00E-13	8.12E-16	
9	2.26E-01	1.92E-01	1.66E-12	1.49E-08	4.20E-04	5.46E-09	2.08E-01	2.60E-15	1.20E-16	
10	2.00E-01	1.86E-01	2.60E-13	3.07E-10	3.23E-05	6.11E-09	2.08E-01	2.83E-16	4.69E-17	
11	1.94E-01	1.48E-01	1.13E-13	6.32E-12	2.21E-06	6.16E-09	2.09E-01	6.23E-17	2.02E-17	
ミキサ,有機相										
段	HN03	U (VI)	Pu (IV)	Pu (III)	U (IV)	HN02	N2H5+	Pu (V)	Pu (VI)	
1	2.64E-01	1.84E-02	1.40E-04	2.85E-04	6.47E-03	6.31E-08	0.00E+00	0.00E+00	7.78E-15	
2	2.51E-01	6.81E-02	1.27E-04	2.54E-04	7.52E-03	5.78E-08	0.00E+00	0.00E+00	4.56E-15	
3	1.99E-01	1.58E-01	8.66E-05	1.83E-04	6.26E-03	4.87E-08	0.00E+00	0.00E+00	4.64E-15	
4	1.50E-01	2.46E-01	5.65E-05	1.22E-04	4.66E-03	3.86E-08	1.15E-32	4.35E-31	3.97E-14	
5	1.25E-01	2.93E-01	1.28E-04	9.29E-05	4.24E-03	7.83E-07	0.00E+00	0.00E+00	5.52E-11	
6	6.29E-02	3.05E-01	2.86E-07	6.90E-06	1.84E-03	2.06E-08	0.00E+00	0.00E+00	1.44E-12	
7	3.69E-02	3.16E-01	1.09E-09	1.78E-07	1.13E-03	3.07E-08	0.00E+00	2.67E-42	2.66E-14	
8	2.39E-02	3.21E-01	1.37E-11	3.87E-09	3.99E-04	4.89E-08	0.00E+00	0.00E+00	7.32E-16	
9	1.78E-02	3.19E-01	9.58E-13	7.91E-11	3.68E-05	6.92E-08	0.00E+00	0.00E+00	1.09E-16	
10	1.62E-02	3.09E-01	1.51E-13	1.64E-12	2.84E-06	8.29E-08	0.00E+00	0.00E+00	4.48E-17	
11	1.77E-02	2.71E-01	7.20E-14	3.76E-14	2.18E-07	9.78E-08	0.00E+00	0.00E+00	2.33E-17	

表 8-3, MIXSET で計算した 9 成分の各濃度 (mol/l) {ミキサ (条件 B)}

セトラ,水相										
段	HN03	U (VI)	Pu (IV)	Pu (III)	U (IV)	HN02	N2H5+	Pu (V)	Pu (VI)	
1	1.17E+00	1.79E-03	5.23E-05	8.16E-03	9.37E-03	4.62E-09	1.88E-01	6.74E-12	1.14E-14	
2	1.24E+00	5.97E-03	5.23E-05	8.24E-03	1.19E-02	4.74E-09	1.89E-01	5.31E-12	7.99E-15	
3	1.23E+00	1.78E-02	4.48E-05	8.24E-03	1.37E-02	4.71E-09	1.90E-01	4.23E-12	4.94E-15	
4	1.22E+00	4.03E-02	3.86E-05	8.24E-03	1.50E-02	4.65E-09	1.91E-01	1.00E-11	9.58E-15	
5	1.20E+00	6.26E-02	3.49E-05	8.20E-03	1.62E-02	4.60E-09	1.92E-01	1.75E-10	2.17E-13	
6	6.81E-01	1.07E-01	5.23E-07	8.28E-04	1.25E-02	2.16E-09	2.04E-01	7.57E-11	5.06E-15	
7	4.37E-01	1.47E-01	3.93E-09	2.69E-05	9.96E-03	3.03E-09	2.05E-01	5.23E-12	1.48E-16	
8	2.98E-01	1.79E-01	5.77E-11	6.82E-07	4.05E-03	4.39E-09	2.06E-01	1.01E-13	4.39E-18	
9	2.26E-01	1.92E-01	4.44E-12	1.49E-08	3.94E-04	5.78E-09	2.07E-01	2.72E-15	1.46E-18	
10	2.00E-01	1.86E-01	6.40E-13	3.06E-10	2.99E-05	6.49E-09	2.08E-01	3.28E-16	1.74E-18	
11	1.94E-01	1.48E-01	9.04E-14	6.36E-12	2.05E-06	6.67E-09	2.09E-01	8.16E-17	9.50E-19	
セトラ,有機相										
段数	HN03	U (VI)	Pu (IV)	Pu (III)	U (IV)	HN02	N2H5+	Pu (V)	Pu (VI)	
1	2.69E-01	2.08E-02	6.44E-06	4.18E-04	4.13E-03	1.70E-05	0.00E+00	3.90E-16	7.41E-15	
2	2.57E-01	7.10E-02	4.73E-06	3.77E-04	4.71E-03	2.20E-05	0.00E+00	3.03E-16	4.23E-15	
3	2.05E-01	1.60E-01	2.66E-06	2.67E-04	3.67E-03	1.35E-05	0.00E+00	2.42E-16	4.39E-15	
4	1.55E-01	2.48E-01	1.48E-06	1.77E-04	2.45E-03	6.11E-06	1.13E-32	1.27E-15	3.84E-14	
5	1.27E-01	2.94E-01	5.73E-06	2.15E-04	3.18E-03	2.23E-06	0.00E+00	2.42E-13	5.48E-11	
6	6.42E-02	3.06E-01	8.95E-09	7.15E-06	1.17E-03	1.74E-07	0.00E+00	9.71E-16	1.44E-12	
7	3.80E-02	3.16E-01	2.36E-11	1.79E-07	6.01E-04	8.62E-08	0.00E+00	1.51E-17	2.65E-14	
8	2.43E-02	3.21E-01	4.18E-13	3.88E-09	1.73E-04	6.25E-08	0.00E+00	4.73E-19	7.32E-16	
9	1.78E-02	3.19E-01	1.70E-13	7.99E-11	1.36E-05	7.03E-08	0.00E+00	1.08E-19	1.09E-16	
10	1.62E-02	3.09E-01	1.07E-13	1.68E-12	9.96E-07	8.30E-08	0.00E+00	5.73E-20	4.48E-17	
11	1.77E-02	2.71E-01	7.03E-14	3.95E-14	8.02E-08	9.78E-08	0.00E+00	3.22E-20	2.33E-17	

表 8-4, MIXSET で計算した 9 成分の各濃度 (mol/l) {セトラ (条件 B)}

8-2 $\{k_1=0, k_2=0, k=1, dt=0.5, \text{(条件 A)}\}$ におけるシミュレーション結果

$\{k_1=0, k_2=0, k=1, dt=0.5, \text{(条件 A)}\}$ におけるシミュレーション結果を図 8-1, 8-2 に示す。(ここで、dt はタイムステップを表す。)

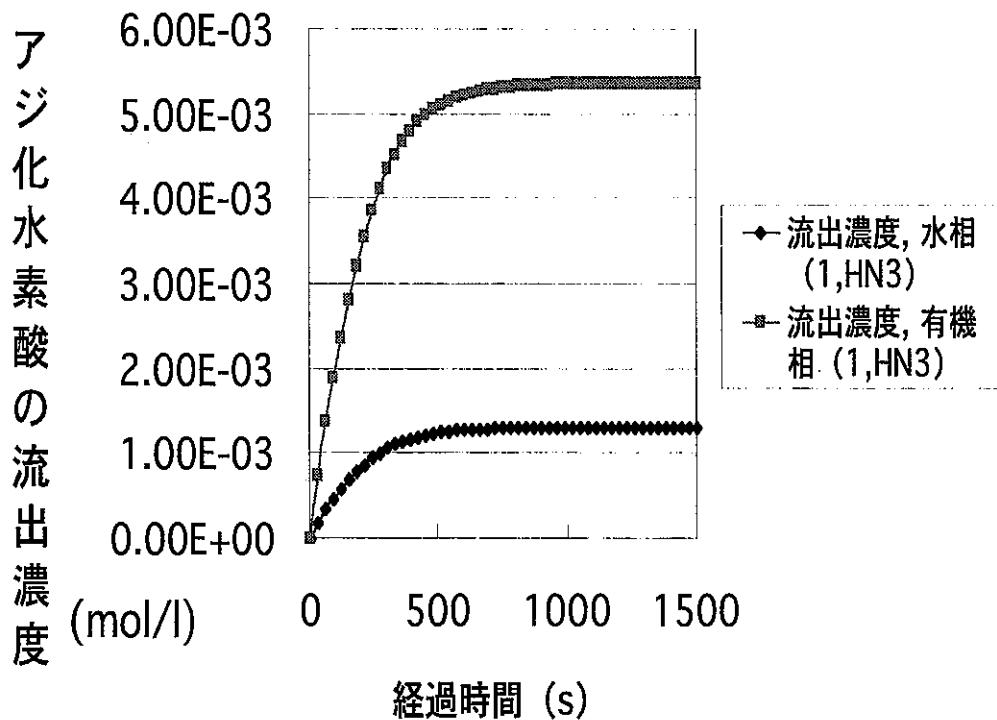


図8-1, 時間変化に対するアジ化水素酸の流出濃度

図 8-1 は、モデルプラントの 255R1501 のミキサセトラを対象とした、(条件 A) における、時間変化に対するアジ化水素酸の流出濃度を表している。この図より、時間が経過するに従って、定常値に収束していくことがわかる。この傾向は、他のミキサ・セトラ、他の水相・有機相でも同様に見られる。このようにして求めた定常値を、各ミキサセトラに対してグラフ化した図 8-2 を下に示す。

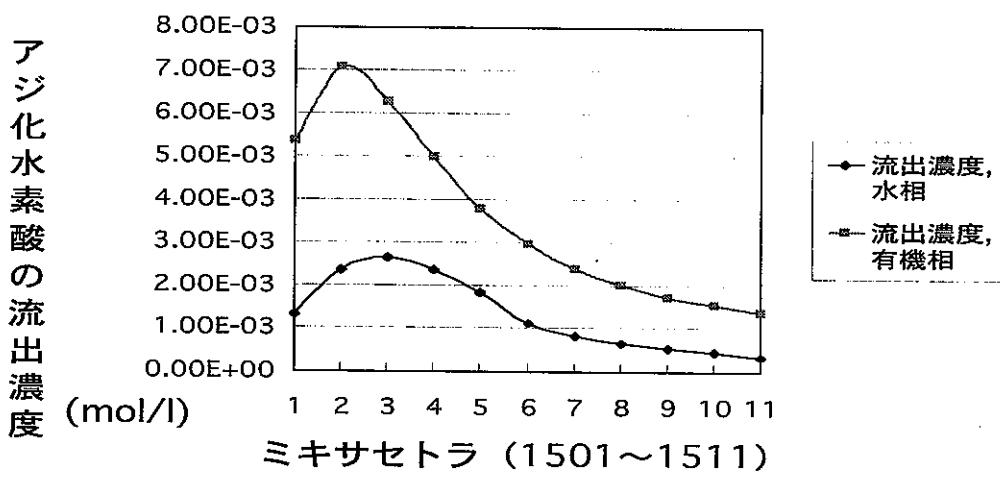


図8-2 各ミキサセトラに対するアジ化水素酸の流出濃度（定常状態）

この図 8-2 より、プラント内のアジ化水素酸の分布がおよそわかる。この図の考察として、単純に、水相中でしか生成されないアジ化水素酸は、1511 から 1501 に向かって進む水相の流れと共に蓄積されていくと考えられる。しかし、1501において、アジ化水素酸を全く含まない有機相が流入してくるために、分配反応により図のような極大値を持つと考えられる。

8-3 $\{k_1=0, k_2=0, k=1, \text{ (条件 B)}\}$ におけるシミュレーション結果

$\{k_1=0, k_2=0, k=1, dt=0.5, \text{ (条件 B)}\}$ におけるシミュレーション結果を図 8-3, 8-4 に示す。

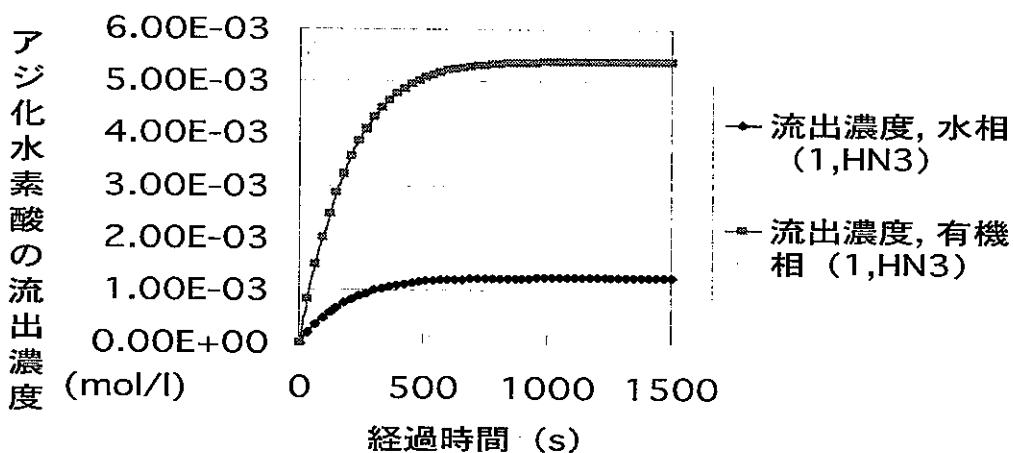


図8-3 時間変化に対するアジ化水素酸の流出濃度

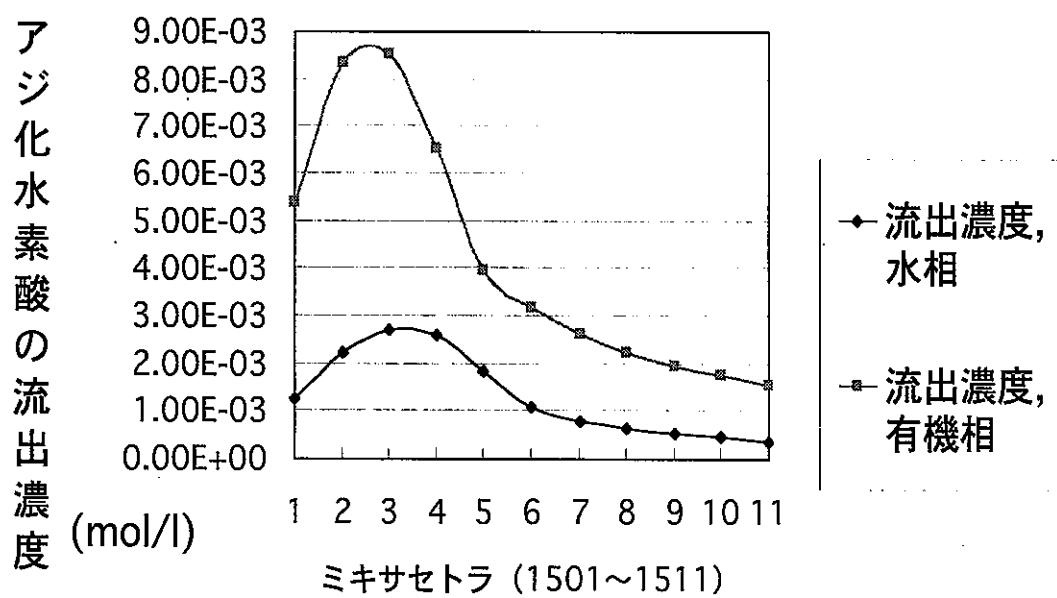


図8-4, 各ミキサセトラに対するアジ化水素酸の流出濃度（定常状態）

図 8-3 は、モデルプラントの 255R1501 のミキサセトラを対象とした、(条件 B) における時間変化に対するアジ化水素酸の流出濃度を表している。この図より、図 8-1 と同様に時間が経過するに従って、定常値に収束していくことがわかる。この傾向は、他のミキサ・セトラ、他の水相・有機相でも同様に見られる。このようにして求めた定常値を、各ミキサセトラに対してグラフ化した図 8-4 を下に示す。

この図 8-4 でも、図 8-2 と同様に、極大値を持っていることがわかる。

8-4 実測値との比較

(条件 A), (条件 B) 共に、255R1501 の水相、255R1504 の有機相、255R1505 の水相におけるアジ化水素酸の流出濃度の実測値が、それぞれ与えられている。これらの実測値と、シミュレーションによる計算値との比較を、表 8-5 に表す。

対象とした場所	条件A		条件B	
	実測値	計算値	実測値	計算値
流出濃度, 水相 (1,HN3)	4.18E-03	1.32E-03	6.04E-03	1.26E-03
流出濃度, 水相 (5,HN3)	5.11E-03	1.86E-03	6.28E-03	1.84E-03
流出濃度, 有機相 (4,HN3)	5.58E-03	5.01E-03	6.51E-03	6.53E-03

表 8-5, 実測値と計算値の比較

表 8-5 を見ると、ミキサセトラ 1504 での有機相中のアジ化水素酸の流出濃度は、実測値と計算値がよく一致している。しかし、ミキサセトラ 1501 と 1505 の水相中のアジ化水素酸の流出濃度に関しては、共に実測値と計算値に大きなずれが見られる。この違いについての考察を以下に述べる。

まず最初に、本研究で用いたシミュレーションモデルにおけるいろいろ考慮できる変数をまとめて挙げてみると、生成反応に関わる k_1 、消費反応に関わる k_2 、そして、分配反応と他の化学反応の絶対的速度を調整することができる k の 3 つがある。他の未知数としては、 $N_2H_3^+$ と NH_4^+ の分配率が考えられるが、とりあえずここでは無視して、上記の k_1 , k_2 , k について話を進める。

実測値と計算値の違いの原因が、単純に、総合的なアジ化水素酸の生成量が足りないということならば、 k_1 を調節することで、足りない生成量を補うことができるだろう。ここでもう一度実測値を見ると、ミキサセトラ 1501, 1505 のそれぞれの水相と、1504 の有機相のアジ化水素酸の流出濃度はほとんど変わらない。しかし、ミキサセトラ 1501 の水相については、アジ化水素酸を全く含まない有機相と分配平衡に持っていくために、計算値ではどうしてもアジ化水素酸の流出濃度が周りに比べて極端に低くなってしまう。このように、極端な分配反応が起こると、実測値のように、対象とした 3 点でほぼ等しい値を取ることはほとんど無理なように思えるため、単純に増加反応を考慮しただけでは実測値にあわせることは無理だと考えられる。そのため、この極端な分配反応を和らげるよう総括物質係数 k を、いろいろな値を用いることで調整する必要性があるのではないかと思う。また、その上で、 k_1 による生成反応や k_2 による消費反応を考慮しなければならないと思う。

第9章 結言

9-1 研究結果についてのまとめ

本研究でのまとめを以下に述べる。

今回のシミュレーションでは、 $\{k_1=0, k_2=0, k=1, \}$ という制限の中で行った。その制限の中で得られたシミュレーション結果である図 8-2, 8-4 を見る限り、プラント内でのアジ化水素酸の流出濃度の極大値は、(条件 A), (条件 B) 共に、その爆発限界である 50×10^3 [mol/l] を大きく下回っている。今回のシミュレーションでは、アジ化水素酸の最も主要な生成反応である式 (4-1) しか考慮していないが、他の反応の式 (4-2), (4-3) を考慮しても、極端に流出濃度の極大値が増大するとは到底考えられない。よって、今回のシミュレーション結果を見る限り、実際のプラントの運転に関しての、アジ化水素酸による危険性はないといえる。

9-2 これからの課題

これからの課題として、第8章で述べたことを以下にまとめる。

まず、実測値を測った3点での、アジ化水素酸の流出濃度が同じぐらいになるような総括物質係数 k の傾向を調べてみる。その上で、実測値と一致するような生成・消費反応について調べる。

また、本研究で考慮することができなかった放射線分解によるアジ化水素酸の生成反応についても、詳しく調べる必要性がある。

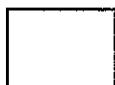
Appendex : STELLA に関するノート

STELLA を用いてミキサセトラ用のシミュレーションコードを作成する場合の参考のため、埼玉大で試みたことの記録をまとめる。ミキサセトラでの再処理プロセスの記述に必要な事項としては、反応速度式を含む微分収支式の記述、多成分系を取り扱うための配列の利用が不可欠である。

A-1 簡単な微分方程式の STELLA での記述

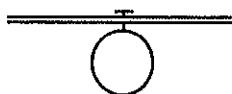
まず始めに、STELLA の基本的なコマンドの説明を示す。

- ストック



蓄積量を表す。フローにより物質の蓄積が起こる。

- フロー



物質の移動を表す。ストックとストックをつなげる。接しているストックに対する微分方程式を組み込むことができる。

- コンバータ



不变係数や可変係数を表す。コネクタによりコンバータに含まれる計算式をフローとストックに関連付けることができる。

- コネクタ

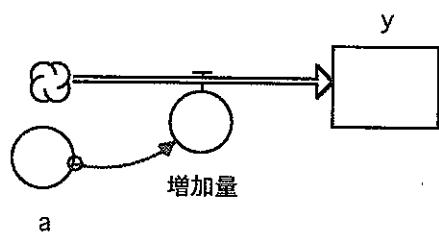


ストック、フロー、コンバータをつなぎ合わせることにより関連付ける。

次に、STELLA での微分方程式の記述法を示す。

$$\frac{dy}{dt} = f(t)$$

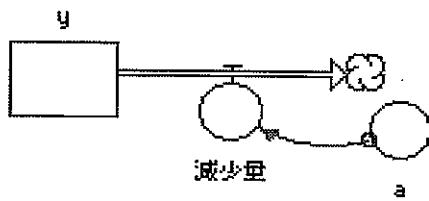
$f(t)=a$, ($a>0$) の場合、上記の微分方程式を STELLA で記述すると



$\square \quad y(t) = y(t - dt) + (\text{増加量}) * dt$
 初期値 $y = 0$
 インフロー：
 \Rightarrow 増加量 = a
 $\circ \quad a = 1$

上の図において、コンバータ a は定数係数 a ($a > 0$) を表し、ここでは 1 とおいている。また、 y の初期値を 0 としている。

$f(t) = -a$, ($a > 0$) の場合を STELLA で記述すると



$\square \quad y(t) = y(t - dt) + (-\text{減少量}) * dt$
 初期値 $y = 0$
 アウトフロー：
 \Rightarrow 減少量 = a
 $\circ \quad a = 1$

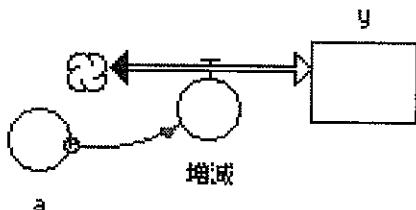
先程と同様に、コンバータ a は定数係数 a ($a > 0$) を表し、ここでは 1 とおいている。また、 y の初期値を 0 としている。

上の 2 つの例では、STELLA で記述する際に用いたフローは一方向のみ（ユニフロー）であるが、双方向のフロー（バイフロー）も出来る。

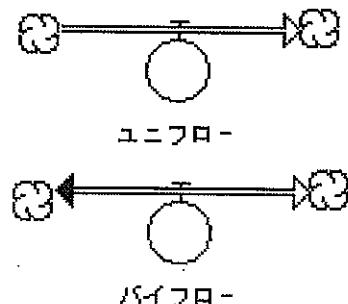
ユニフローを使用している時、フローの計算式が負になると、その分の物質の移動は無視される。しかし、バイフローを使用している時、フローの計算式が負になると、その分物質は逆方向に移動する。

つまり、上の 2 つの例は、バイフローを用いることによって、一つの表現方法で表せる。

$f(t) = a$ の場合を STELLA で記述すると



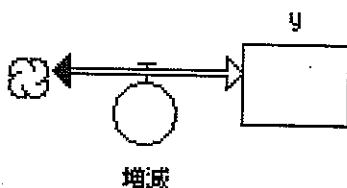
$\square \quad y(t) = y(t - dt) + (\text{増減}) * dt$
 初期値 $y = 0$
 インフロー：
 \Rightarrow 増減 = a
 $\circ \quad a = -1$



上の図において、コンバータ a は定数係数 a を表し、ここでは -1 とおいている。また、 y の初期値を 0 としている。このようにしてバイフローを用いれば、定数係数 a の符号を気にすることなく、STELLA で微分方程式を記述する

ことができる。

$f(t) = -4t^3 + 3t^2 + 2t - 1$ の場合を STELLA で記述すると



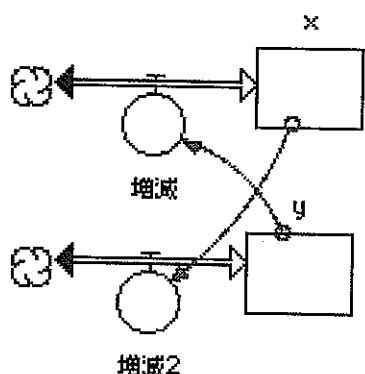
$y(t) = y(t - dt) + (\text{増減}) * dt$
 初期値 $y = 0$
 インフロー：
 $\Leftrightarrow \text{増減} = -4 * \text{TIME}^3 + 3 * \text{TIME}^2 + 2 * \text{TIME} - 1$

上の図で、 y の初期値は 0 としている。フローの計算式内の TIME は、STELLA に搭載されているビルトイン関数の一つで、シミュレーションの中で現在の時間を返す。また、係数が常に一定であるときは、コンバータで係数を記述せずに、直接フローの計算式に入力することで画面を見やすくすることができる。

また、連立微分方程式

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y, t), \quad \frac{dy}{dt} = g(x, y, t)$$

$f(x, y, t) = y + 2, g(x, y, t) = x + 1$ の場合を STELLA で記述すると



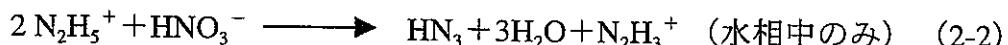
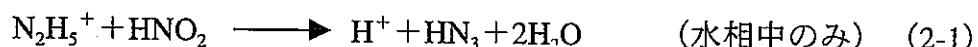
$x(t) = x(t - dt) + (\text{増減}) * dt$
 初期値 $x = 0$
 インフロー：
 $\Leftrightarrow \text{増減} = y + 2$
 $y(t) = y(t - dt) + (\text{増減2}) * dt$
 初期値 $y = 0$
 インフロー：
 $\Leftrightarrow \text{増減2} = x + 1$

STELLA ではこのようにして、連立微分方程式を記述できる。

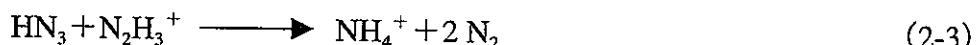
A-2 化学反応速度式の記述

U-Pu 分配工程におけるアジ化水素酸 (HN_3) の抽出挙動の解析において、アジ化水素酸の生成・消費反応は以下のように設定している。

生成反応



消費反応



これら 3 つの反応の反応速度式を下に示す。

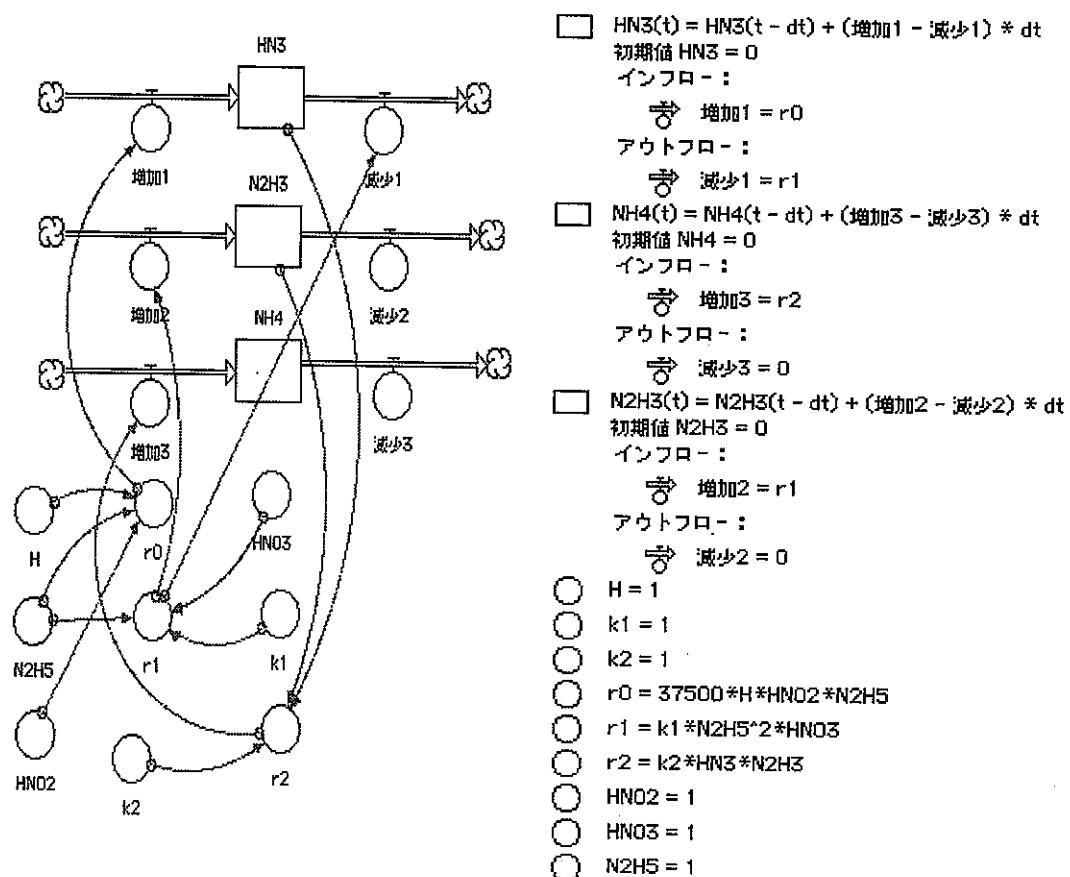
$$r_0 = 37000 \times [\text{H}^+] \times [\text{N}_2\text{H}_5^+] \times [\text{HNO}_2] \quad (2-1)'$$

$$r_1 = k_1 \times [\text{N}_2\text{H}_5^+]^2 \times [\text{NO}_3^-] \quad (\text{仮定}) \quad (2-2)'$$

$$r_2 = k_2 \times [\text{HN}_3] \times [\text{N}_2\text{H}_3^+] \quad (\text{仮定}) \quad (2-3)'$$

ここで、 r は mol/l/min、 $[]$ は mol/l である。

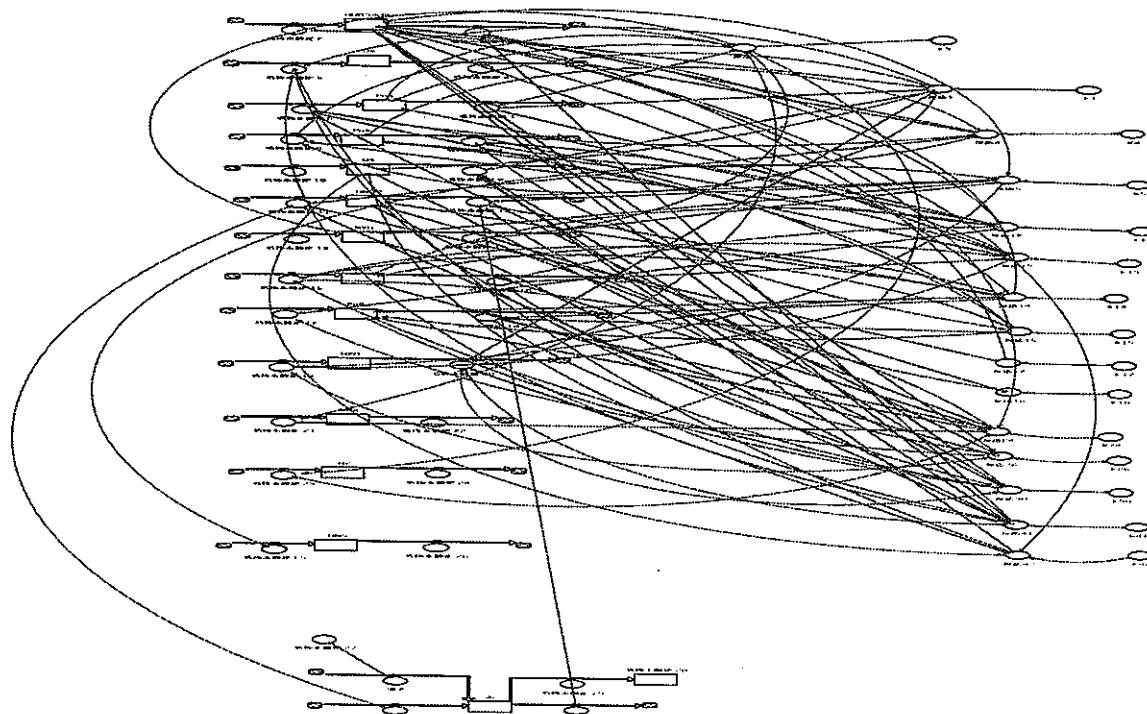
これらを STELLA で記述すると、



上の図で、 H^+ , $N_2H_5^+$, HNO_2 , NO_3^- は常に一定と考えていて、全て 1mol/l に設定している。また、反応速度定数を表す k_1 , k_2 共に 1 と設定している。A-1 では、フロー中の計算式の中に微分方程式を組み込んでいたが、ここでは新たに反応速度として r_0 , r_1 , r_2 をコンバータで表して後、フロー中の計算式に組み込んでいる。これは、化学反応速度式が複数になると、このように表した方が便利だからである。

図中では、常に一定である H^+ , $N_2H_5^+$, HNO_2 , NO_3^- の mol 数とタイムステップである dt 毎に一定となる反応速度が、コンバータとして記述されている。また、時間と共に増減し蓄積される注目成分である HN_3 , $N_2H_3^+$, NH_4^+ は、ストックとして記述されている。このようにストックとコンバータを使い分けることが重要である。

上では、 HN_3 , $N_2H_3^+$, NH_4^+ 以外の成分は MIXSET で求めることで定数化できるので、 HN_3 , $N_2H_3^+$, NH_4^+ の生成・消費反応についてのみ考慮した。次に、 HN_3 , $N_2H_3^+$, NH_4^+ 以外の成分を定数化せずに MIXSET に組み込まれた式も考慮してみる。



上の図は、MIXSET に組み込まれた 15 個の式とそれに伴って増減する 13 成分を記述したものである。図を見ればわかるように、化学反応速度式と化学成分が多くなると共に、複雑なモデルとなり見にくくなっていく。この問題点を解消するために、STELLA では配列が組み込まれている。

A-3 配列に関する説明

配列とは、同じモデル構造が繰り返されるようなシミュレーションモデルを簡略化するために用いられる。例えば、化学反応速度式における今までのモデルを見ると、図 3.1 のような形に一般化される。

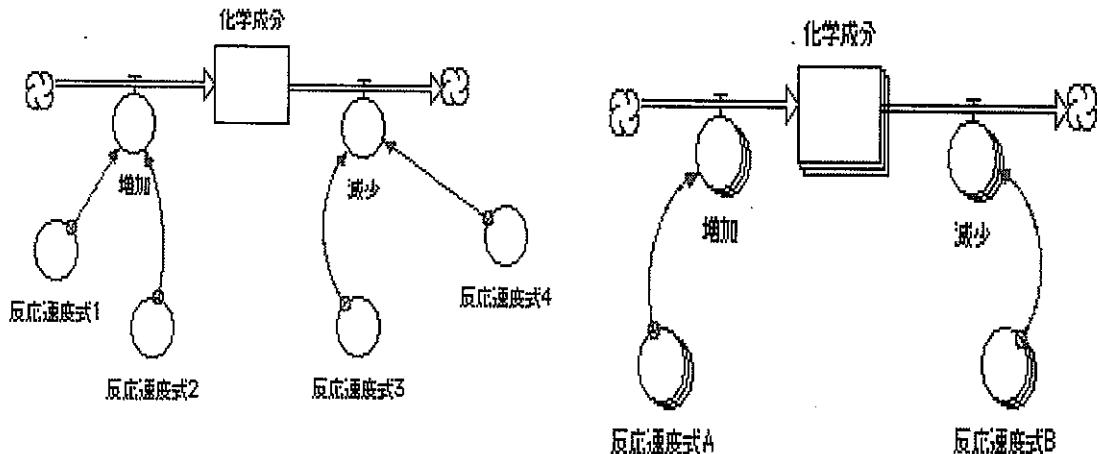
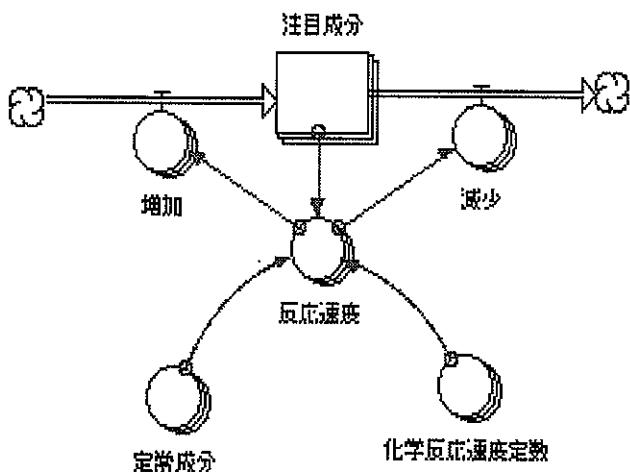


図 3.1 化学反応速度式の一般化

図 3.2 化学反応式の配列化

複数の化学成分に着目したとき、化学成分の数だけ図 3.1 のモデルができる。同じ構造のモデルが繰り返されるために、配列を用いて簡略化することができる。図 3.1 が繰り返される構造のモデルを、配列を用いて簡略化したのが図 3.2 である。この図では、化学成分を表すストックと、増加・減少を表すフロー、そして反応速度式を表すコンバータを配列化している。ここで、配列化されたフローの計算式の記述は、特に注意すべきである。その理由として、複数の化学成分が存在するとき、各化学成分毎に複数の化学反応式に対する関係が違うため、それらを STELLA での式入力画面で、いちいち割り当てる必要があるからである。また、配列化された化学反応式と配列化された化学成分がコネクタによってつながっている場合において、ある一つの化学反応式に配列化された化学成分全てが全く関係のないときは、STELLA での式入力画面で 0 を掛けることによってのみ、関係付けることができる。そのため、注目する化学成分が多いほど、この割り当てと 0 を掛ける作業は多くなる。

A-2 で記述した U-Pu 分配工程におけるアジ化水素酸の生成・消費反応を配列（1 次元）を用いて記述すると、



- 注目成分[成分1](t) = 注目成分[成分1](t - dt) + (増加[成分1] - 減少[成分1]) * dt
 初期値 注目成分[成分1] = 0
- インフロー：
- ⇒ 増加[HN₃] = 反応速度[r0]+反応速度[r1]
 - ⇒ 増加[N₂H₅⁺] = 反応速度[r1]
 - ⇒ 増加[NH₄⁺] = 反応速度[r2]
- アウトフロー：
- ⇒ 減少[HN₃] = 反応速度[r2]
 - ⇒ 減少[N₂H₅⁺] = 反応速度[r2]
 - ⇒ 減少[NH₄⁺] = 反応速度[r0]*0
- 化学反応速度定数[r0] = 37500
 化学反応速度定数[r1] = 1
 化学反応速度定数[r2] = 1
 定常成分[成分2] = 1
 反応速度[r0] = 化学反応速度定数[r0]*定常成分[H]*定常成分[N₂H₅⁺]*定常成分[HN₃]+0*注目成分[HN₃]
 反応速度[r1] = 化学反応速度定数[r1]*定常成分[N₂H₅⁺]²*定常成分[NO₃]+0*注目成分[HN₃]
 反応速度[r2] = 化学反応速度定数[r2]*注目成分[HN₃]*注目成分[NH₄⁺]+0*定常成分[H]

上の図で、注目成分である HN₃, N₂H₅⁺, NH₄⁺は成分 1 として配列化している。また、定常成分であるその他の成分は成分 2 として配列化し、全て 1mol/l としている。そして反応速度と化学反応速度定数を化学反応として配列化している。この中で所々に 0 を掛けているのが見られるが、これらは配列を構成する上で、関係がないことを関連づけていることを表す。

STELLA には、配列を 2 次元まで組み込める。ただ、化学反応速度式を取り扱う上では、モデル画面ではすっきりした外見を表現できるが、式入力画面においての配列の関連づけが 1 次元に比べてさらに多くなる。ここでは図による詳しい説明はしないが、要は 1 次元の時の延長である。

A-4 ミキサセトラでの記述（ある段数のある成分）

U-Pu 分配工程におけるアジ化水素酸の挙動の解析を例として話を進める。それによると、ミキサセトラ中の水相・有機相での、ある段数・ある成分における微分方程式は、

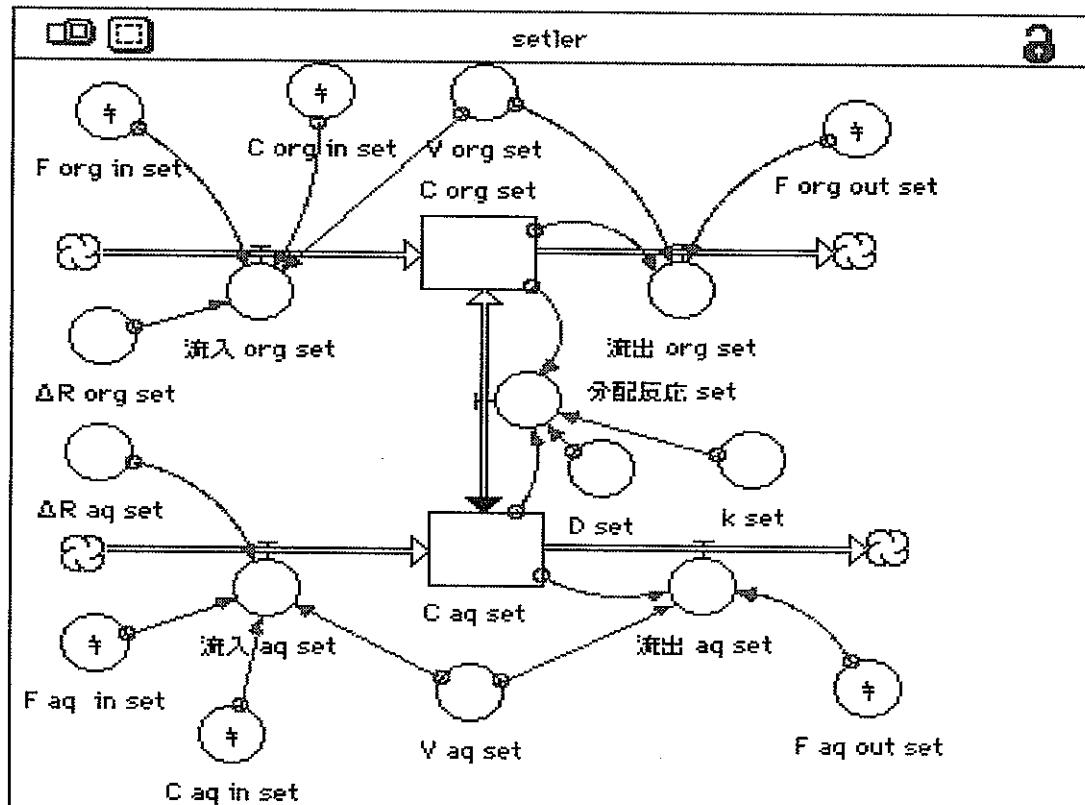
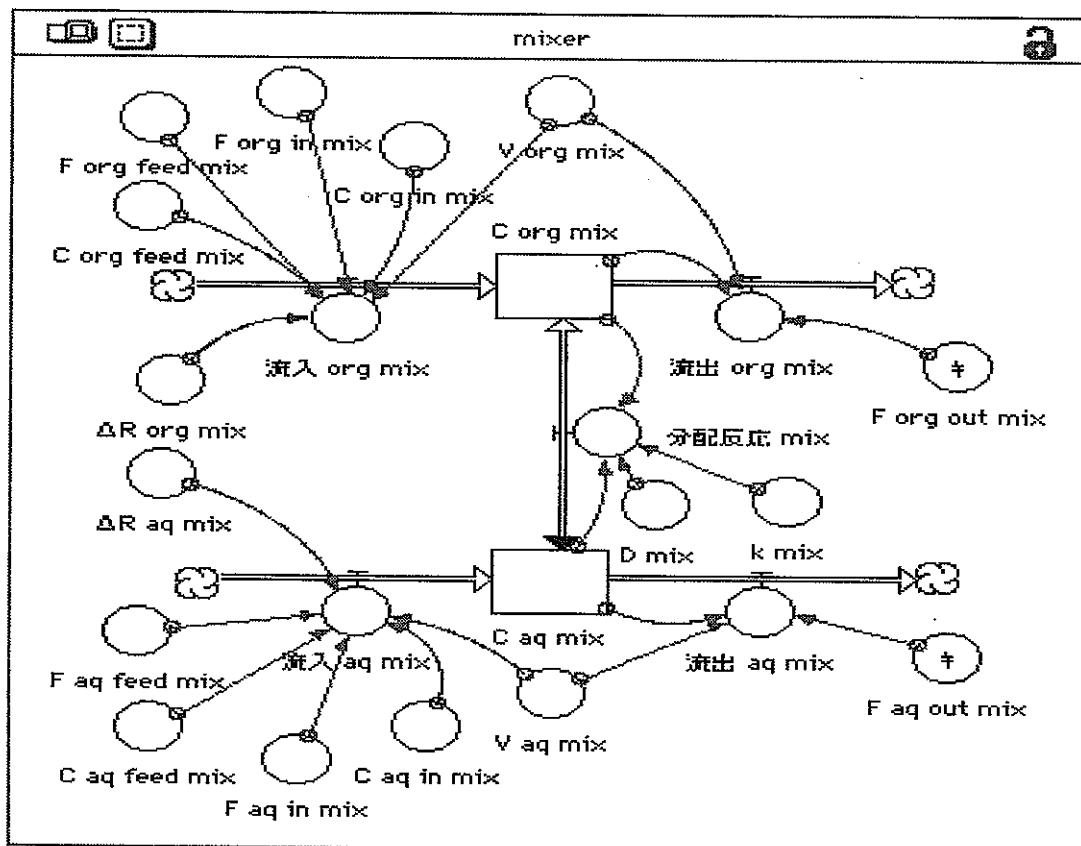
$$V_{org,mix} \times \frac{dC_{org,mix}}{dt} = F_{org,in,mix} \times C_{org,in,mix} + F_{org,feed,mix} \times C_{org,feed,mix} - F_{org,out,mix} \times C_{org,mix} \\ + \Delta R_{org,mix} \times V_{org,mix} + (C_{aq,mix} \times D_{mix} - C_{org,mix}) \times k \times V_{org,mix} \quad (4-1)$$

$$V_{aq,mix} \times \frac{dC_{aq,mix}}{dt} = F_{aq,in,mix} \times C_{aq,in,mix} + F_{aq,feed,mix} \times C_{aq,feed,mix} - F_{aq,out,mix} \times C_{aq,mix} \\ + \Delta R_{aq,mix} \times V_{aq,mix} - (C_{aq,mix} \times D_{mix} - C_{org,mix}) \times k \times V_{aq,mix} \quad (4-2)$$

$$V_{org,set} \times \frac{dC_{org,set}}{dt} = F_{org,out,mix} \times C_{org,mix} - F_{org,out,set} \times C_{org,set} \\ + \Delta R_{org,set} \times V_{org,set} + (C_{aq,set} \times D_{set} - C_{org,set}) \times k \times V_{org,set} \quad (4-3)$$

$$V_{aq,set} \times \frac{dC_{aq,set}}{dt} = F_{aq,out,mix} \times C_{aq,mix} - F_{aq,out,set} \times C_{aq,set} \\ + \Delta R_{aq,set} \times V_{aq,set} - (C_{aq,set} \times D_{set} - C_{org,set}) \times k \times V_{aq,set} \quad (4-4)$$

で表される。これらを STELLA で記述すると、



mixer

$C_{aq_mix}(t) = C_{aq_mix}(t - dt) + (流入_{aq_mix} - 流出_{aq_mix} - 分配反応_{aq_mix}) * dt$
初期値 $C_{aq_mix} = 0$
インフロー：
 \Rightarrow $流入_{aq_mix} = (F_{aq_in_mix} * C_{aq_in_mix} + F_{aq_feed_mix} * C_{aq_feed_mix}) / V_{aq_mix} + \Delta R_{aq_mix}$

アウトフロー：
 \Rightarrow $流出_{aq_mix} = F_{aq_out_mix} * C_{aq_mix} / V_{aq_mix}$
 \Leftarrow $分配反応_{aq_mix} = (C_{aq_mix} * D_{mix} - C_{org_mix}) * k_{mix}$

$C_{org_mix}(t) = C_{org_mix}(t - dt) + (流入_{org_mix} + 分配反応_{org_mix} - 流出_{org_mix}) * dt$
初期値 $C_{org_mix} = 0$
インフロー：
 \Rightarrow $流入_{org_mix} = (F_{org_in_mix} * C_{org_in_mix} + F_{org_feed_mix} * C_{org_feed_mix}) / V_{org_mix} + \Delta R_{org_mix}$

\Leftarrow $分配反応_{org_mix} = (C_{aq_mix} * D_{mix} - C_{org_mix}) * k_{mix}$

アウトフロー：
 \Rightarrow $流出_{org_mix} = F_{org_out_mix} * C_{org_mix} / V_{org_mix}$

$D_{mix} = 1$

$k_{mix} = 1$

$V_{aq_mix} = 1$

$V_{org_mix} = 1$

$\Delta R_{aq_mix} = 1$

$C_{aq_in_mix} = 1$

$F_{aq_in_mix} = 1$

$\Delta R_{org_mix} = 1$

$C_{org_in_mix} = 1$

$F_{aq_out_mix} = F_{aq_in_mix} + F_{aq_feed_mix}$

$F_{org_in_mix} = 1$

$C_{aq_feed_mix} = 1$

$F_{aq_feed_mix} = 1$

$F_{org_out_mix} = F_{org_in_mix} + F_{org_feed_mix}$

$C_{org_feed_mix} = 1$

$F_{org_feed_mix} = 1$

settler

$C_{aq_set}(t) = C_{aq_set}(t - dt) + (流入_{aq_set} - 流出_{aq_set} - 分配反応_{aq_set}) * dt$
初期値 $C_{aq_set} = 0$
インフロー：
 \Rightarrow $流入_{aq_set} = F_{aq_in_set} * C_{aq_in_set} / V_{aq_set} + \Delta R_{aq_set}$

アウトフロー：
 \Rightarrow $流出_{aq_set} = F_{aq_out_set} * C_{aq_set} / V_{aq_set}$
 \Leftarrow $分配反応_{aq_set} = (C_{aq_set} * D_{set} - C_{org_set}) * k_{set}$

$C_{org_set}(t) = C_{org_set}(t - dt) + (流入_{org_set} + 分配反応_{set} - 流出_{org_set}) * dt$
初期値 $C_{org_set} = 0$
インフロー：
 \Rightarrow $流入_{org_set} = F_{org_in_set} * C_{org_in_set} / V_{org_set} + \Delta R_{org_set}$
 \Leftarrow $分配反応_{set} = (C_{aq_set} * D_{set} - C_{org_set}) * k_{set}$

アウトフロー：
 \Rightarrow $流出_{org_set} = F_{org_out_set} * C_{org_set} / V_{org_set}$

$D_{set} = 1$

$k_{set} = 1$

$V_{aq_set} = 1$

$V_{org_set} = 1$

$\Delta R_{aq_set} = 1$

$C_{aq_in_set} = C_{aq_mix}$

$\Delta R_{org_set} = 1$

$C_{org_in_set} = C_{org_mix}$

$F_{aq_out_set} = F_{aq_in_set}$

$F_{aq_in_set} = F_{aq_out_mix}$

$F_{org_in_set} = F_{org_out_mix}$

$F_{org_out_set} = F_{org_in_set}$

ここで、分配反応を表す分配反応 mix · set のフローをユニフローからバイフローに変えなければいけないことに注意する。また、ここでは簡単に説明するために、配列を用いていない。実際は、各ストックにつき、各成分・各段数を持って、2 次元の配列化を行うことになる。STELLA での 2 次元の配列化を用いたミキサセトラの記述は、A-3 で説明したように、上の図の各ストックやフロー、コンバータを各々配列化して、それぞれ関連付ければよい。

実際のシミュレーションに用いた STELLA のモデルは、流量に関して上の図とは取り扱いが違う。上の図では、隣のミキサセトラからの流入流量と加える Feed 流量を計算式に用いていたが、MIXSET からの出力を簡単に扱うために、実際のモデルでは、流入流量と Feed 流量を加えた全流入流量と Feed 流量を入力するだけで良いように計算式を変換している。

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. Benedict,M. ,Pigford,T.H. ,Levi,H.W., Nuclear Chemical Engineering,(1981), McGraw-Hill.
4. 権田浩三,岡紘一郎,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).
13. 抽出計算コード (MIXSET-X) (研究報告) (1999.3)
核燃料サイクル開発機構 東海事業所