

本資料は 年 月 日付けで登録区分、

変更する。

03.10.-4

[技術情報室]

アジ化水素酸の工程内挙動に係わる研究(II)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1995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復写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松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, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

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

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行なわないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13
動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部・技術管理室



アジ化水素酸の工程内挙動に係わる研究 (II)

本間 俊司*、松本 史朗*

要 旨

核燃料再処理施設における火災および爆発事故シナリオのひとつにアジ化水素酸による爆発事故が挙げられる。アジ化水素酸に起因する爆発事故は極めて限られた条件のもとで起きると考えられており、現在の国内のプロセス条件では発生するとは考え難い。しかし、アジ化水素酸の工程内における定量的挙動の解明は、現状で十分とは言えないこと、また、将来、アジ化水素酸の発生が有意となるプロセスを採用する可能性もあることから、プロセスの安全性の一層の向上および安全裕度の明確化のためにアジ化水素の挙動を把握しておく必要がある。昨年「アジ化水素の工程内挙動に係わる研究」では、アジ化水素酸についての基礎的データの取得を目的として既往の文献に基づいた調査を行なった。本研究では昨年の調査結果に基づき、マスフローシミュレーションに必要な基礎データをさらに収集した。また、これまでの調査結果をもとにアジ化水素の溶液内マスフローシミュレーションを行ない、再処理工程内におけるアジ化水素の挙動について検討した。

本報告書は、埼玉大学工学部応用化学科が、動力炉、核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：

事業団担当部課室および担当者：

* 埼玉大学工学部応用化学科

目 次

1	緒 言	1
2	アジ化水素に関する文献調査	2
2.1	はじめに	2
2.2	アジ化水素に関する一般的性質	3
2.2.1	名称等	3
2.2.2	物理的性質	3
2.2.3	生理的性質	3
2.2.4	主な化学的性質	3
2.2.4.1	イオン化	3
2.2.4.2	中和熱	4
2.2.4.3	熱分解	4
2.2.4.4	光分解	5
2.2.5	非金属元素との反応	5
2.2.5.1	水素	5
2.2.5.2	オゾン	5
2.2.5.3	ヨウ素および臭素	6
2.2.5.4	硫黄、ヒ素、アンチモン	6
2.2.6	金属元素との反応	7
2.2.6.1	アルカリ金属	7
2.2.6.2	マグネシウム、アルミニウム、スズ	7
2.2.6.3	亜鉛、カドミウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅	7
2.2.6.4	貴金属	8
2.2.7	非金属化合物との反応	8

2.2.7.1	過酸化水素	8
2.2.7.2	硫化水素	8
2.2.7.3	二硫化炭素	8
2.2.7.4	酸化亜硫酸ソーダ (NaHSO ₃)	9
2.2.7.5	硫酸	9
2.2.7.6	過硫酸塩 (K ₂ S ₂ O ₈)	10
2.2.7.7	塩酸	10
2.2.7.8	ヨウ化水素酸および臭化水素酸	10
2.2.7.9	次亜塩素酸塩 (NaClO)	10
2.2.7.10	亜硝酸	11
2.2.7.11	過マンガン酸塩	11
2.2.8	金属酸化物との反応	11
2.2.9	金属塩との反応	11
2.2.9.1	銅、銀、水銀、タリウム、鉛の塩	11
2.2.9.2	アルミニウム、スズ、チタン ジルコニウム、トリウムの塩類	12
2.2.9.3	カドミウム、マンガンの塩類	12
2.2.9.4	ニッケル、コバルト、クロム、鉄の塩類	12
2.2.9.5	第一鉄塩	13
2.2.9.6	第二鉄塩	13
2.2.9.7	希土類塩	14
2.2.9.8	ウラニル塩	14
2.3	分析方法	15
2.3.1	検出方法	15
2.3.1.1	沈殿反応	15
2.3.1.2	呈色反応	15

2.3.2	定量分析	15
2.3.2.1	遊離したトリアゾ水素酸の定量	15
2.3.2.2	アジドイオンの定量	16
2.3.2.2.1	滴定法	16
2.3.2.2.2	ヨードメトリー	16
2.3.2.3	ガス容量分析	17
2.4	アジ化水素の爆発限界	18
2.4.1	空気-HN ₃ -メタノール混合ガスの爆発限界	18
2.4.2	窒素-HN ₃ 混合ガスの爆発限界	18
3	マスフローシミュレーション	20
3.1	目的	20
3.2	計算方法	21
3.3	計算結果および考察	25
3.3.1	ミキサセトラによる計算プログラムの確認	25
3.3.1	計算例	27
3.4	まとめ	32
4	結言	33
	参考文献	34

図、表、目次

図3-1	計算プログラムのアルゴリズム	24
図3-2	COMPAS上で実現したシミュレーションプログラムの計算結果	26
図3-3	Pu精製サイクルにおけるアジ化水素の挙動 (フローシートとその計算結果)	30
図3-4	COMPAS上に実現したPu精製工程	31
表2-1	25℃におけるトリアゾ水素酸の電離度 (α) と電離定数 (K)	4
表2-2	空気-HN ₃ -メタノール混合ガスの爆発試験	19
表2-3	窒素-HN ₃ 混合ガスの爆発試験	19
表3-1	アジ化水素の物質収支	27
表3-2	ウラン、プルトニウム、ヒドラジンおよびアジ化水素の物質収支	29

1 緒 言

核燃料再処理施設における火災および爆発事故シナリオのひとつにアジ化水素による爆発事故が挙げられる。これまでに、アジ化水素が直接の原因となる爆発事故についての報告はなく、その爆発も極めて限られた条件のもとで起こるとされている。そのため、現在の国内のプロセス条件でそのような爆発事故が発生するとは考え難い。しかしながら、アジ化水素の工程内における定量的挙動の解明は、現状で十分とは言えないこと、また、将来、アジ化水素の発生が有意となるプロセスを採用する可能性もあることから、プロセスの安全性の一層の向上および安全裕度の明確化のためにもアジ化水素の挙動を把握しておく必要がある。

アジ化水素自身は、再処理工程のU-Pu分配工程で使用されるヒドラジンと亜硝酸との化学反応で生成する。そして、気液平衡関係により気相および液相に存在し、さらに液相中のアジ化水素はTBPへ抽出されるため、工程内の広い範囲へ拡散することになる。しかしながら、その基礎的な気液平衡関係、分配平衡関係および反応のメカニズムはあまりよく知られておらず、国際的にもデータの乏しい状態である。昨年「アジ化水素の工程内挙動に係わる研究」¹⁾では、アジ化水素についての基礎的データの取得を目的として既往の文献に基づいた調査を行ない、その抄録をまとめた。本年度は、昨年の調査結果に基づき、マスフローシミュレーションに必要なデータを、自動車のエアバッグガスに使用されるアジ化ナトリウムに関する資料等²⁾³⁾から収集した。また、これまでの調査結果をもとにアジ化水素の溶液内マスフローシミュレーションを行なえるシステムを構築し、再処理工程内におけるアジ化水素の挙動について検討した。

2 アジ化水素に関する文献調査

2.1 はじめに

再処理プロセス以外でアジ化水素が問題となるプロセスに自動車用エアバッグガス製造プロセスがある。自動車の衝突事故から乗員を保護するためのエアバッグシステムでは、エアバッグを瞬間的に膨らませるために、アジ化ナトリウムを適当な酸化剤によって急速に反応させエアバッグガスを発生させている。エアバッグ市場の急速な拡大による生産量の増大に伴い一方では、最近、国内外においてエアバッグガス発生器の製造工程での発火ないし爆燃事故が起きている。このため、日本火薬工業会では、1991年に「エアバッグ保安対策特別委員会」を設置し、アジ化ナトリウムに関する資料²³⁾をまとめている。本調査では、これらの中から、アジ化水素に関する事項を抜粋し要約する。まず、アジ化水素の一般的性質を要約する。このなかでは、アジ化水素と他化学種との反応の一般的性質についてまとめた。次に、分析方法について要約する。最後に、アジ化水素の爆発限界の実験データを記載する。

2.2 アジ化水素に関する一般的性質

2.2.1 名称等

化学名：アジ化水素 (Hydrogen Azide)。トリアゾ水素酸 (Hydrazoic Acid) とも呼ばれる。通常、後者はアジ化水素の水溶液を指す。

化学式：HN₃ (分子量43.0)

2.2.2 物理的性質

状態：液体

沸点：37℃

融点：-80℃

比重：1.126

色： 無色透明

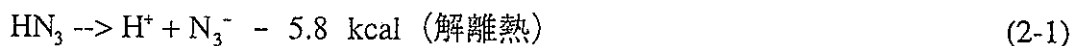
2.2.3 生理的性質

アジ化水素の蒸気は耐え難い刺激臭を有し、吸入するとめまいや頭痛を引き起こす。また鼻粘膜の激しい炎症も起こす。アジ化水素の水溶液は、皮膚につくと火傷の症状を呈する。毒性は、一般的に強いとされている。

2.2.4 主な化学的性質

2.2.4.1 イオン化

水溶液は次式のように解離している。



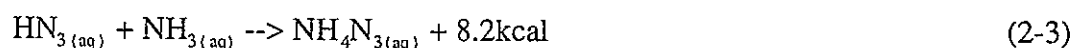
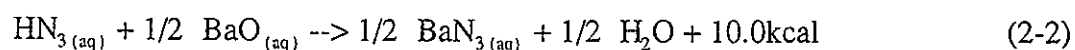
酸としての強さは0℃では酢酸よりも弱く、25℃ではこれと同程度である。表2-1にトリアゾ水素酸の電離度と電離定数の値を示す。

表2-1 25℃におけるトリアゾ水素酸の電離度 (α) と電離定数 (K)

V (希釈度)	10	100	1000
電離度 α	0.01397	0.0415	0.1194
平衡定数 K	1.93×10^{-5}	1.80×10^{-5}	1.66×10^{-5}

2.2.4.2 中和熱

トリアゾ水素酸の希薄溶液を酸化バリウムおよびアンモニアの希薄溶液で中和したときの中和熱の実測値を反応式と共に以下に示す。



2.2.4.3 熱分解

トリアゾ水素酸は濃度が高くなるにつれ熱や衝撃に対する感度が高くなり不安定となって爆発の危険性が増大する。その限界は約17%とされている。それ以下の希薄な水溶液は安定であり、強く希釈したものでも完全に保存性があり、また長時間煮沸しても分解は起こらず、蒸留しても安全に留出してくる。これに対して白金のような触媒があると希薄なものでも完全に分解する。すなわちトリアゾ水素酸やナトリウムアジドの水溶液を白金黒の存在のもとに加熱すると(2-4)式のようにアンモニアと窒素に分解する。硫酸があるところの反応は一層促進される。分解反応は二段に進行するとされている。





2.2.4.4 光分解

トリアゾ水素酸の光に対する性質は、その硫酸酸性の溶液に紫外線を照射すると次の反応にしたがって窒素とヒドロキシルアミンを生成する。



塩酸酸性の場合はアンモニアの生成が若干増加する。純粋な水溶液でも分解は徐々に起こり、 NH_2OH と NH_3 のほか少量のヒドラジンが生成する。アジ化ナトリウム (NaN_3) の水溶液の場合は、ヒドロキシルアミン (NH_2OH) のほかに少量のアンモニアとヒドラジンを生ずる。発生ガスの中には微量の窒素と水素が含まれる。

2.2.5 非金属元素との反応

2.2.5.1 水素

トリアゾ水素酸はパラジウムのような適当な触媒の存在のもとに水素によって還元されてアンモニアとヒドラジンを生ずる。



この反応は酸性溶液における方がアルカリ性溶液中よりも容易に進行する。

2.2.5.2 オゾン

トリアゾ水素酸はオゾンにより酸化されて亜硝酸と硝酸になる。アジ化物の水溶液も同様に酸化される。たとえばナトリウムアジド (NaN_3) の1N溶液中に10%のオゾンを含んだ酸素を通じると、気体は吸収されて、溶液はまず黄色に、ついで深橙色となり、さらに再び黄色を経て最後に無色になる。このようにして得られた最後

のアルカリ性溶液中には、亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) と硝酸ソーダ (NaNO_3) が含有されている。反応途中に生じる黄色の溶液中には、おそらく過亜硝酸塩が含まれていると推定されている。

2.2.5.3 ヨウ素および臭素

トリアゾ水素酸またはアジドの水溶液は単独ではヨウ素や臭素と反応しないが、ヨウ素を溶解する有機溶媒や硫黄化合物が存在するとそれぞれ次のように反応する。

ヨウ素単独ではカリウムアジド (KN_3) や銀アジド (AgN_3) とは反応しないが、これにエーテルまたはベンゾールを加えてヨウ素を溶かしてやると次式のように反応する。



この時、硫化物、たとえばチオ硫酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) や硫化水素または硫化ソーダなどが存在すると、次のような反応を誘発して激しく窒素を発生する。



この反応は、硫化物の鋭敏な検出法として利用することができる。

2.2.5.4 硫黄、ヒ素、アンチモン

硫黄はトリアゾ水素酸により酸化されて硫酸になる。またトリアゾ水素酸の29%水溶液は、盛んにガスを発生しながらヒ素を溶解し、自らは還元されてアンモニアになる。アンチモンにも同様に作用するが緩慢である。いずれも得られた水溶液を蒸発すると無水亜ヒ素酸 (As_2O_3)、または無水亜アンチモン酸 (Sb_2O_3) が残留する。

2.2.6 金属元素との反応

2.2.6.1 アルカリ金属

アルカリ金属は、トリアゾ水素酸と反応する前にそれぞれ水と激しく反応してアジドを生成する。

2.2.6.2 マグネシウム、アルミニウム、スズ

マグネシウムはトリアゾ水素酸の3~4%水溶液に溶けるが、この際にマグネシウムアジド[Mg(N₃)₂]のほかに、その分解および還元生成物として窒素、水素、アンモニアおよび少量のヒドラジンを生成する。

金属アルミニウムは、トリアゾ水素酸の希薄な溶液に対しては加熱しても徐々におかされる程度である。しかしながら酸の濃度が7%になると気体を発生しながら溶解する。また苛性ソーダを加えたカリウムアジドの溶液中へアルミニウム屑を浸漬すると一部還元が起こってアンモニアの生成がみられたという報告もある。

スズも17%のトリアゾ水素酸に浸漬すると、その表面が黒色となり気体を発生して、水に不溶解な白色のスズ化合物が析出するとされている。

2.2.6.3 亜鉛、カドミウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅

これらの金属が、トリアゾ水素酸に溶ける場合には窒素とアンモニアを生ずる。



ここにMeは金属元素を表す。HN₃過剰の場合は、



すなわちトリアゾ水素酸はこれらの金属に対して強い酸化剤として働くので、ちょ

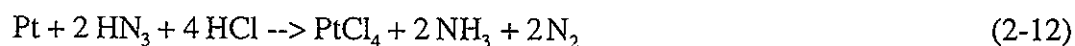
うと硝酸に類似の作用をする。たとえばトリアゾ水素酸は銅の細粉に作用して徐々にアジ化第二銅を生ずる。



鉄の場合は、活発な気体の発生を伴いながら溶解して、無色の溶液を生ずるが、これを空気にさらすと、第二鉄アジド、 $\text{Fe}(\text{N}_3)_2$ が生成し、上方の部分から深紅色となる。そしてこれを放置するか又は煮沸すると水酸化第二鉄の沈殿を析出しつつ完全に加水分解する。

2.2.6.4 貴金属

金、銀、白金はトリアゾ水素酸におかされないが、塩酸と混合することにより王水のように働き、これらを溶かすといわれている。



またナトリウムアジド (NaN_3) とヨウ化水素酸 (HI) との混合物もこれらの金属を I_2 を析出しながら溶解すると報告されている。

2.2.7 非金属化合物との反応

2.2.7.1 過酸化水素

トリアゾ水素酸は過酸化水素により酸化されない。

2.2.7.2 硫化水素

次のようにトリアゾ水素酸に酸化されてSを析出する。



2.2.7.3 二硫化炭素

トリアゾ水素酸またはアジドは有機第一アミンと同じように二硫化炭素と反応し

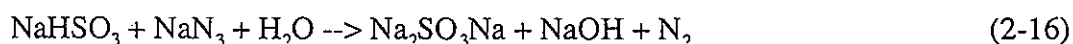
てアジドチオカルボン酸またはその塩を生ずる。



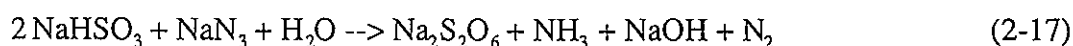
たとえばナトリウムアジドの濃厚溶液に40~50℃で当量の二硫化炭素をよく振とうしながら徐々に加えると、アジドチオカルボン酸ナトリウム (N_3CSSNa) を生ずる。この反応は常温でも、またかなり希薄な溶液中においても進行するが、アセトン又はアルコールの添加によってさらに加速する。

2.2.7.4 酸化亜硫酸ソーダ (NaHSO_3)

トリアゾ水素酸と酸化亜硫酸ソーダとの反応は極めて緩慢である。両者を100℃に加熱し長時間放置すると、アミノスルホン酸塩と窒素および若干のアンモニアを生ずるので、反応は次式のようにになると考えられる。



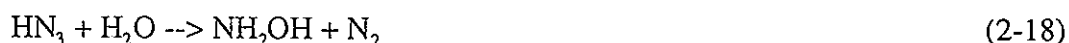
窒素の発生が上式より少ないので下式の反応も一部起こるものと考えられる。



ただし、ここに生じた苛性ソーダは未反応の酸性亜硫酸ソーダを中和して中性亜硫酸ソーダ (Na_2SO_3) となり、これはナトリウムアジドと反応しない。

2.2.7.5 硫酸

希硫酸はトリアゾ水素酸と反応しないが、濃硫酸の場合は、たとえばナトリウムアジド (NaN_3) に冷却しながら加え、それから注意して温めると約30℃で分解が起こり窒素が発生し始め、さらに水浴上で温めると反応は完結する。ヒドロキシルアミンが生成されることから反応式は、



と考えられるが、実際は、ヒドロキシルアミンが1/7量しか発生しないこと、 SO_2 ガスが発生していることから、ヒドロキシルアミンの一部が硫酸により酸化されるものと考えられる。

2.2.7.6 過硫酸塩 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

過硫酸塩は、中性または酸性溶液においてトリアゾ水素酸を一層激しく酸化して亜硫酸ガスを発生する。

2.2.7.7 塩酸

希塩酸はトリアゾ水素酸と熱すると、その一部が次のように分解する。



濃硫酸と煮沸すると上記反応のほかに次式のように塩素を発生する。



2.2.7.8 ヨウ化水素酸および臭化水素酸

ヨウ化水素酸を作用させると常温でも反応してヨウ素を遊離する。



この反応は臭化水素酸でも同様に起こる。また、この反応は定量的に進行するのでトリアゾ水素酸の定量分析に用いられる。なお、この反応はアジドの酸性溶液でも起こる。たとえば1Nのナトリウムアジド (NaN_3) の溶液50ccを10%のKI溶液20ccと濃塩酸30ccとを混合作用させるとヨウ素を析出する。

2.2.7.9 次亜塩素酸塩 (NaClO)

酸性溶液でナトリウムアジドと反応してクロルアジド (N_3Cl) を生ずる。

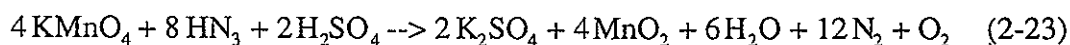
2.2.7.10 亜硝酸

トリアゾ水素酸により酸化されて亜酸化窒素 (N₂O) と窒素を生ずる。

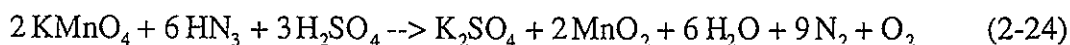


2.2.7.11 過マンガン酸塩

中性またはアルカリ性の溶液では全く反応しないが、酸性溶液ではKMnO₄とHN₃の濃度比によって異なり、KMnO₄が過剰な場合は次の反応が起こる。



HN₃が過剰な場合は、

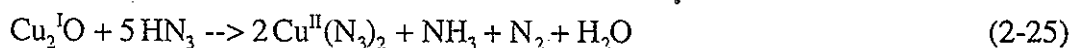


この反応は4価のセリウム塩を加えると速やかに定量的に起こる。

2.2.8 金属酸化物との反応

低位の金属酸化物はトリアゾ水素酸によって酸化され高位のアジドを生成する。

たとえば、



一般的には金属酸化物のトリアゾ水素酸による酸化作用の例は少ない。

2.2.9 金属塩との反応

2.2.9.1 銅、銀、水銀、タリウム、鉛の塩

これら重金属の塩類はすべてトリアゾ水素酸またはアルカリアジドとの溶液反応により難溶性のアジドを沈殿析出する。重金属アジドはいずれも非常に爆発しやすいので危険である。

2.2.9.2 アルミニウム、スズ、チタン、ジルコニウム、トリウムの塩類

これらの塩類水溶液にトリアゾ水素酸またはアルカリアジド溶液を加えると、これらの金属アジドが生成するが、直ちに加水分解し、塩基性アジドを経て、最終的にはそれぞれの水酸化物が沈殿してくる。

アルミニウムの場合は長く煮沸することにより加水分解は完結し、水酸化アルミニウムになる。スズは水酸化スズの中に塩基性スズアジドが混入してくる。酸性溶液において塩化チタン (TiCl_3) はナトリウムアジドを還元してアンモニアと窒素を生ずる。スズの場合も溶液を酸性にして加水分解を抑制するとトリアゾ水素酸が還元されて分解する。ジルコニウム塩との反応は常温でも完結するが、トリウム塩の場合にはアルミニウムと同様反応完結には時間を要する。

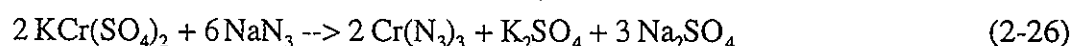
2.2.9.3 カドミウム、マンガンの塩類

炭酸カドミウム (CdCO_3) は、17%のトリアゾ水素酸と反応し、炭酸ガスを発生しながら溶け、得られた明るいバラ色の液を蒸発すると、カドミウムアジド ($\text{Cd}(\text{N}_3)_2$) が明るい黄色結晶として析出してくる。マンガンも同様にしてそのアジドが得られる。いずれも爆発性は少ない。

2.2.9.4 ニッケル、コバルト、クロム、鉄の塩類

これらの可溶性塩の水溶液へアルカリアジド (NaN_3) を加えても、透明のままであるが、これを煮沸すると塩基性アジドまたはこれらの金属水酸化物が沈殿してくる。すなわちこれらの金属アジドはいずれも加水分解しやすく単離することは困難である。ニッケル塩の緑色の溶液へナトリウムアジドの溶液を加えると色は変化しないが、これを煮沸するとニッケルの塩基性アジドが沈殿してくる。コバルト塩の桃色の溶液へ、 NaN_3 の溶液を加えると、赤色が濃くなり、これを煮沸するとその塩

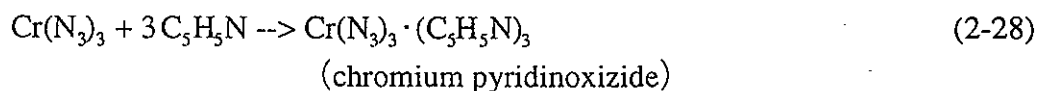
基性アジドが沈殿してくる。クロム塩のうちクロム明礬の紫色の溶液へナトリウムアジドの溶液を加えると直ちに緑色になり、これを煮沸すると下式のように最終的に水酸化クロムが沈殿生成する。



加水分解



なお液中にピリジンが存在するとクロムアジドはピリジンと結合して安定で不溶性の化合物（複塩）を単離することができる。これは緑色結晶で加熱すると激しく爆発すると報告されている。



また NaN_3 とも緑色の複塩をつくる。

2.2.9.5 第一鉄塩

第一鉄塩溶液にナトリウムアジド溶液を加えても、空気に触れなければほとんど無色のままであるが、これを煮沸すると希硫酸に不溶なトリアゾ水素酸を発生しない黄色をした鉄の化合物（水酸化物）が析出してくる。

2.2.9.6 第二鉄塩

第二鉄塩の溶液にナトリウムアジドを加えると鮮紅色になり、これをそのまましばらく放置すると加水分解して褐色の強塩基性第二鉄アジド ($\text{Fe}(\text{N}_3)_2\text{OH}$) が沈殿してくる。さらにこれを煮沸すると水酸化第二鉄が定量的に沈殿する。この場合最初の鮮紅色は第二鉄塩を過剰に存在させると、いつまでも変色せず保持させることができるという報告されている。この鮮紅色の強さは同じ濃度においてはロダン鉄イオン ($\text{Fe}(\text{CNS})_3$) に匹敵するとされている (1ppmの N_3^- イオンの検出可能)。

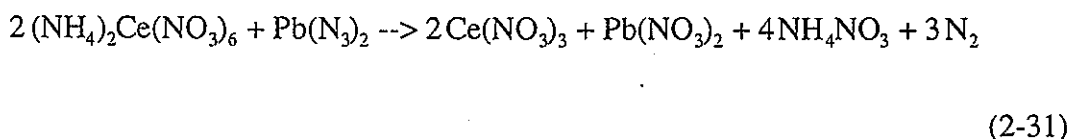
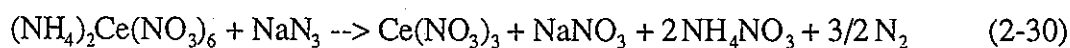
2.2.9.7 希土類塩

希土類塩も上記のクロムや鉄の塩類と同じように反応して塩基性アジドや水酸化物を生成する。

希土類塩のうち特に注目すべき現象は4価のセリウム塩によるトリアゾ水素酸の接触的定量分解作用である。



この反応は極めて希薄な状態でも進行する。また溶液は酸性であっても差し支えないが、中性であれば特に容易に起こるとされている。また硝酸セリウム (IV価) アンモニウムによるナトリウムアジドや鉛アジドの分解反応もこの部類に属する。



2.2.9.8 ウラニル塩

ウラニル塩の濃厚な黄色溶液にナトリウムアジドの溶液を加えると、黄茶色に変わり、さらに煮沸すると水酸化物が沈殿してくる。またウラン酸カリウムはトリアゾ水素酸に容易に溶けるが、これを蒸発すると塩基性ウランアジドが析出してくる。

2.3 分析方法

2.3.1 検出方法

2.3.1.1 沈殿反応

アジドイオン (N_3^-) を沈殿反応により検出するには、硝酸銀の添加による銀アジド (AgN_3) の生成または硝酸第一水銀の添加による (HgN_3) の生成が用いられる。これらの沈殿は水および希薄な硝酸にはほとんど不溶であるが濃厚な酸類やアンモニア水には溶解する。銀アジドは塩化銀に類似しているが、爆発性であることと感光性のないことが異なっている。

2.3.1.2 呈色反応

第二鉄イオン (Fe^{+3}) の添加による赤色の発色反応が用いられる。この反応は非常に鋭敏なもので N_3^- イオンが 1ppm でも十分な発色が認められる。またトリアゾ水素酸が硫化水素によって還元されて硫黄が析出する反応も N_3^- イオンの検出に利用することができる。

2.3.2 定量分析

2.3.2.1 遊離したトリアゾ水素酸の定量

アジドを含む溶液に硫酸を加えて分解し、生成した遊離のトリアゾ水素酸を一定量の 0.1N 苛性カリ溶液へ蒸留し、残存している苛性カリを 0.1N 塩酸で逆滴定する方法である。この方法は操作が厄介であるが、亜硝酸塩および炭酸塩が共存しない場合は極めて正確な結果を与える。またこの方法の改良法がある。遊離したトリアゾ水素酸を水蒸気とともに一定量の硝酸銀の溶液を入れた受器の中に蒸留し、この際生成する銀アジドにともなって遊離される硝酸を中和するため若干の酢酸ナトリウ

ムを加える。そして残存している銀イオンを0.1N塩酸を加えて除去してから、過剰の塩素イオンをクロム酸カリ ($K_2Cr_2O_4$) を指示薬として硝酸銀 ($AgNO_3$) で滴定する方法である。

2.3.2.2 アジドイオンの定量

2.3.2.2.1 滴定法

直接滴定法としてはMohr法がある。ナトリウムアジドの溶液に指示薬として若干の $KCrO_4$ を加えてから、加熱のもとに弱い赤色がつくまで0.1N硝酸銀で滴定する。

また、トリアゾ水素酸を亜硝酸で分解する反応 (式(2-22)参照) も塩化第二鉄を指示薬として滴定に利用することができる。トリアゾ水素酸150~200mgに相当するアジドを含む溶液5ccに10%の $FeCl_3$ の溶液20ccおよび4Nの硫酸10ccを加えてから、1%の亜硝酸ナトリウムの溶液を用いて滴定し、最初に鉄アジド ($Fe(N_3)_3$) の生成によって赤色であった溶液が、塩化第二鉄 $FeCl_3$ による黄色に変わる点をもって終点とする。

2.3.2.2.2 ヨードメトリー

トリアゾ水素酸と二硫化炭素の反応を応用した一種のヨードメトリーで次のように処理する。二硫化炭素0.5ccと純粋なアセトン6~8ccおよび少量過剰の0.1Nヨウ素溶液との混合物に、分析すべきアジドの溶液を加え、気体の発生が終わってから (5~10分後) 水250ccを加え希釈し、残留しているヨウ素をデンプンを指示薬として0.1Nの亜ヒ酸 (As_2O_3) の溶液で逆滴定する。

また、4価のセリウム塩によるトリアゾ水素酸またはアジドの酸化反応を利用する方法もある。

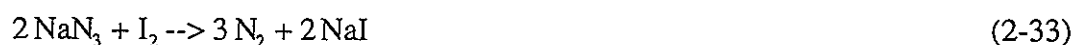


一定量の硫酸セリウム ($Ce^{IV}(SO_4)_2$) を加え、上記反応を行ったあとヨウ化カリを加

え、残存しているCe(SO₄)₂の酸化作用によって遊離するI₂をデンプンを指示薬として0.1Nチオ硫酸ソーダ (Na₂S₂O₃) で滴定する。

2.3.2.3 ガス容量分析

アジド中の窒素をガスの形で定量するものである。その一つの方法はヨウ素を用いるもので、アジドの中性または酢酸酸性溶液に、1Nのヨウ素溶液を加えてから、チオ硫酸ナトリウムの小結晶または硫化ソーダの結晶Na₂S・9H₂Oを加える。するとその触媒作用によって、次の反応が起こってN₂が発生する。これを定量する。



ただし、この反応は0.1N以下の濃度では極めて進行が緩慢である。また、2.2.9.7において述べたように、アジドの酸化は、その中性および酸性溶液において硝酸セリウム(IV)アンモニウム ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆) の添加による酸化と、セリウムイオンの触媒作用による方が、あらゆる濃度の部分において極めて反応が速やかに進行するので、この方法がガス容量分析としてもすぐれた方法であると考えられる。

2.4 アジ化水素の爆発限界

アジ化水素の爆発条件に関する定量的な資料は少ない。ここでは、東工試で行なわれた、空気-HN₃-メタノール混合ガス爆発試験および窒素-HN₃混合ガス爆発試験の結果³⁾を記載する。

2.4.1 空気-HN₃-メタノール混合ガスの爆発限界

表2-2に空気-HN₃-メタノール混合ガスの爆発試験の結果を示す。表より、空気が80%程度存在しないと爆発が起こらないことがわかる。また、メタノールが47%以上存在していると爆発は起こらず、メタノールの気体は、爆発を防止する効果があることがわかる。

2.4.2 窒素-HN₃混合ガスの爆発限界

表2-3に窒素-HN₃混合ガスの爆発試験の結果を示す。表より、窒素が90%以上存在すると爆発が起こらないことがわかる。すなわち、窒素は爆発を防止する効果が高いといえる。

表2-2 空気-HN₃-メタノール混合ガスの爆発試験

液温 (°C)	管温 (°C)	空気 (Vol.%)	HN ₃ (Vol.%)	メタノール (Vol.%)	爆発の有無 (○/×)
32	32	100.0	0.0	0.0	×
45	40	94.4	2.6	3.0	○
52	50	86.3	6.2	7.5	○
70	60	79.4	6.8	13.8	○
80	72	35.2	17.5	47.3	×
83	76	30.9	15.9	53.0	×

表2-3 窒素-HN₃混合ガスの爆発試験

温度 (°C)	窒素 (Vol.%)	HN ₃ (Vol.%)	爆発の有無 (○/×)
80	97.4	2.6	×
30	97.0	3.0	×
46	97.5	2.5	×
30	90.7	9.3	×
40	91.0	9.0	×
70	96.3	3.7	×
80	90.7	9.3	×

3 マスフローシミュレーション

3.1 目的

緒言でも述べたように、これまで、アジ化水素が直接の原因となる爆発事故についての報告はなく、現在の国内のプロセス条件で事故が発生するとは考え難いが、アジ化水素の工程内における定量的挙動の解明は、現状で十分とは言えないこと、また、将来、アジ化水素の発生が有意となるプロセスを採用する可能性もあることから、プロセスの安全性の一層の向上および安全裕度の明確化のためにもアジ化水素の挙動を把握しておく必要がある。しかしながら、実験によってアジ化水素の挙動を把握することは、アジ化水素の分析手法、特に工程内のモニタリングの手法が確立されていないこと、また、2章で述べたようにアジ化水素自身が爆発性を有し危険であり、その取り扱いが困難であること、などの理由により現状では困難である。そこで本章では、アジ化水素の再処理工程内挙動を予測するために、数値計算によるマスフローシミュレーションを行なった。数値計算によるシミュレーションは、実験に比べて時間的、コスト的に有効な手段であるが、同時にシミュレーションに必要な情報の収集も不可欠である。アジ化水素に関する定性的な情報は2章で示した。しかしながら、定量的な情報はまだ十分収集できているとは言い難い。本年度は、アジ化水素のマスフローシミュレーションを行なうためのプラットフォームを準備することを主な目的とし、シミュレーションはアジ化水素の溶液内の挙動に限定した。

本章ではまず、シミュレーションの方法について述べ、次に、その計算結果を示す。

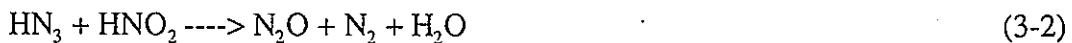
3.2 計算方法

アジ化水素は、再処理工程内でヒドラジンと亜硝酸の反応から生成する⁴⁾。



この反応は非常に速く、通常のU-Pu分配工程の操作条件においては、Pu(IV)の還元反応によって生成する亜硝酸はすべてヒドラジンと反応することになる。すなわち、抽出器内に存在する亜硝酸にくらべて、ヒドラジンが過剰に供給されているならば、亜硝酸と等モル量のアジ化水素が発生することになる。一方、ヒドラジンが十分に供給されていない場合は、抽出器内に存在するヒドラジンの量だけアジ化水素が発生することになる。

生成したアジ化水素の一部は、TBPに抽出され溶媒側へ移行する。水相中に残ったアジ化水素は、亜硝酸と反応し N_2O および N_2 へと分解する。



本研究では、式(3-1)のみを考慮し、アジ化水素の分解反応(3-2)は考慮しないことにする。また、発生したアジ化水素は、すべて溶液内に存在するとし、気相側への移行はないものと仮定した。これによって、工程内の溶液中に存在するアジ化水素の最大量を見積ることが出来る。

抽出工程の計算コードにはRevised MIXSET⁵⁾ (以下、単にMIXSETと呼ぶ)を使用した。MIXSETには、式(3-1)および(3-2)の反応が考慮されている。しかしながら、発生するアジ化水素については、計算対象の成分とはなっていない。そこで、アジ化水素も取り扱えるようにMIXSETを拡張した。ただし、計算コード自身の改良は行わず、計算結果の出力から発生するアジ化水素を見積ることとした。具体的には、MIXSETの計算結果の出力ファイルから、ヒドラジンの消費量をピックアップ

し、その等モル量だけアジ化水素が発生するとして計算を行った。また、発生したアジ化水素は、指定した分配係数によってTBPに抽出されるとした。アジ化水素の物質収支はMIXSETに組み込まれていないので、新たに作成した。以下にミキサセトラ抽出器全体のアジ化水素に関する物質収支式を示す。

$$Q_{\text{aq, in}} [\text{HN}_3]_{\text{aq, in}} + Q_{\text{org, in}} [\text{HN}_3]_{\text{org, in}} + \Delta P_{\text{HN}_3} = Q_{\text{aq, out}} [\text{HN}_3]_{\text{aq, out}} + Q_{\text{org, out}} [\text{HN}_3]_{\text{org, out}} \quad (3-3)$$

$$D_{\text{HN}_3} = [\text{HN}_3]_{\text{org, out}} / [\text{HN}_3]_{\text{aq, out}} \quad (3-4)$$

ここに、

Q	=	体積流量	(l/hr)
$[\text{HN}_3]$	=	アジ化水素の濃度	(mol/l)
ΔP_{HN_3}	=	アジ化水素の発生量	(mol/hr)
D_{HN_3}	=	アジ化水素の分配係数	(-)
in	=	入口	
out	=	出口	
aq	=	水相	
org	=	有機相	

抽出器出口のアジ化水素の濃度、 $[\text{HN}_3]_{\text{org, out}}$ および $[\text{HN}_3]_{\text{aq, out}}$ は、式(3-3)および(3-4)を連立して解けば求めることができる。このときアジ化水素の分配係数 D_{HN_3} は任意に指定することができる。また、反応(3-1)で発生するアジ化水素の量 ΔP_{HN_3} は、抽出器内で消費されるヒドラジン量より求めることができる。

改良されたMIXSETの計算アルゴリズムを図3-1に示す。まず、入口条件および抽出器の段数、寸法などを入力し、MIXSETによる通常の抽出計算を行う。次に、MIXSETの計算結果からヒドラジンの消費量を読み取り、連立方程式(3-3)および(3-4)を解く。その結果、与えられた分配係数に従って、抽出器出口のアジ化水素の濃度が計算される。このアルゴリズムに従い計算プログラムを作成し、それをフロー

シート解析システム、COMPAS[®]に実装し計算を行った。

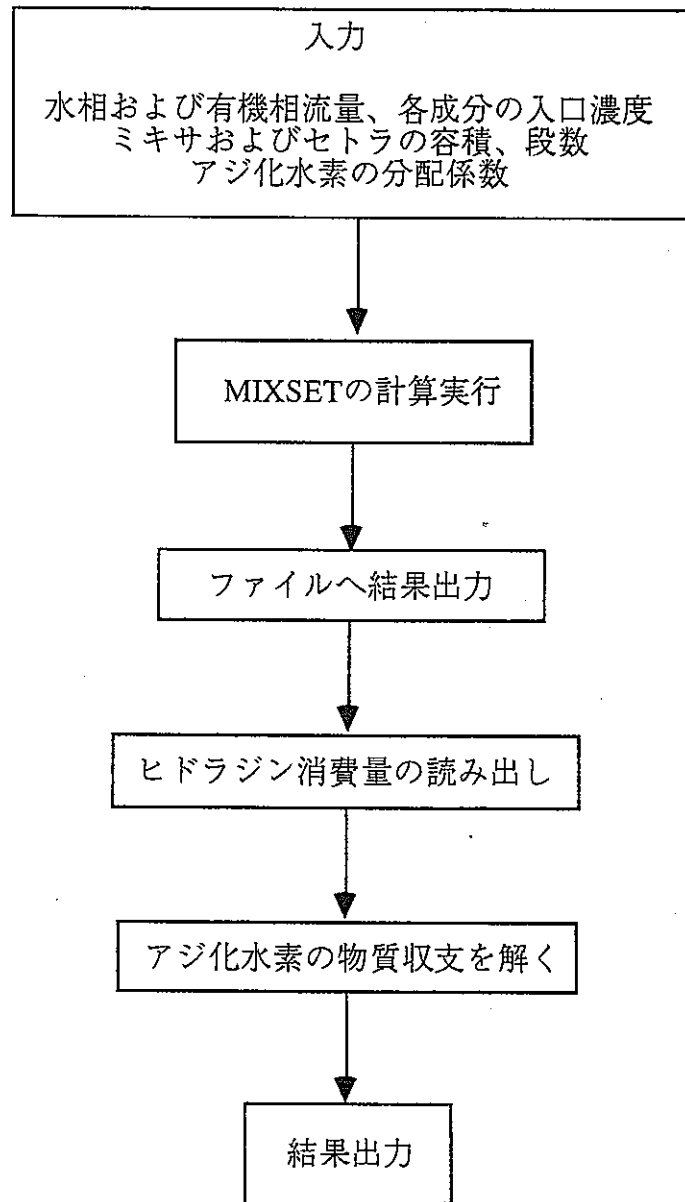


図3-1 計算プログラムのアルゴリズム

3.3 計算結果および考察

3.3.1 ミキサセトラによる計算プログラムの確認

作成した計算プログラムの動作を確認するため、1台のミキサセトラ内におけるアジ化水素の挙動を計算した。図3-2にCOMPAS上に実現したシミュレーションプログラムの計算結果を示す。上向きの白抜き矢印のアイコンNo.0および1をマウスでクリックすると、入力ウィンドウが現れ、そこに供給液の流量および各成分の濃度を入力する。次に、計算ボタンをマウスでクリックすることによって、図3-1のアルゴリズムに従い、自動的に計算が行なわれる。計算終了後、下向きの白抜き矢印のアイコンNo.3および4をマウスでクリックすると、入力ウィンドウと同様なウィンドウが開き、計算結果が表示される。表3-1に動作確認に使用したフローシートの物質収支を示す。有機相は、30%TBP/n-Dodecaneを供給した。また、アジ化水素の分配係数は、2.0に設定した。表より、ヒドラジンが反応(3-1)によって114g消費され、代わりにアジ化水素が3.58mol生成されていることがわかる。ヒドラジンの分子量が32であることから、反応で消費されたヒドラジンがすべてアジ化水素に変化していることが確認できた。また、指定した分配係数によって有機相および水相に分離することも確認できた。

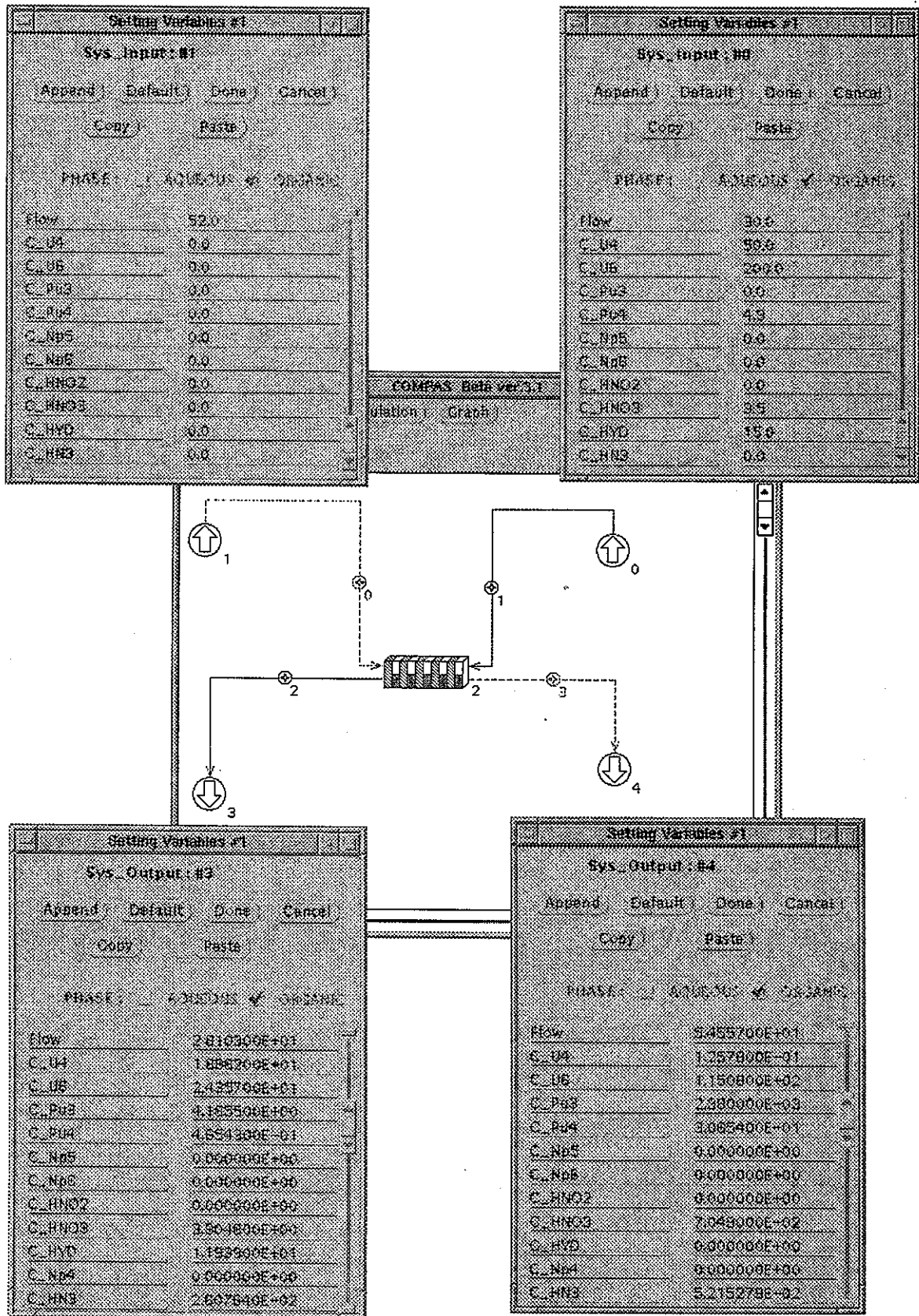


図3-2 COMPAS上で実現したシミュレーションプログラムの計算結果

表3-1 アジ化水素の物質収支

	入口			出口		
	水相 濃度	有機相 濃度	合計 総量	水相 濃度	有機相 濃度	合計 総量
流量	30.0 [l/hr]	52.0 [l/hr]	82.0 [l]	28.1 [l/hr]	54.6 [l/hr]	82.7 [l]
U(IV)	50.0 [g/l]	0.0 [g/l]	1500 [g]	18.9 [g/l]	0.126 [g/l]	537 [g]
U(VI)	200 [g/l]	0.0 [g/l]	6000 [g]	24.4 [g/l]	115 [g/l]	6963 [g]
U total			7500 [g]			7500 [g]
Pu(III)	0.0 [g/l]	0.0 [g/l]	0.0 [g]	4.17E+00 [g/l]	2.38E-03 [g/l]	117 [g]
Pu(IV)	4.9 [g/l]	0.0 [g/l]	147 [g]	4.65E-01 [g/l]	3.07E-01 [g/l]	29.8 [g]
Pu total			147 [g]			147 [g]
HNO ₂	0.0 [mol/l]	0.0 [mol/l]	0.0 [mol]	0.00 [mol/l]	0.00 [mol/l]	0.00 [mol]
HNO ₃	3.5 [mol/l]	0.0 [mol/l]	105 [mol]	3.90 [mol/l]	7.05E-02 [mol/l]	114 [mol]
Hydrazine	15.0 [g/l]	0.0 [g/l]	450 [g]	11.9 [g/l]	0.00 [g/l]	336 [g]
					Hydrazine消費量	114 [g]
HN ₃	0.0 [mol/l]	0.0 [mol/l]	0.0 [mol]	2.61E-02 [mol/l]	5.22E-02 [mol/l]	3.58 [mol]
					HN ₃ 生成量	3.58 [mol]

*計算条件 (段数：10、ミキサ容積：5 lit、セトラ容積：10 lit、HN₃分配係数：2.0)

3.3.1 計算例

本研究で開発したシステムを用い、動燃東海工場のPu精製サイクル⁹⁾における、アジ化水素の挙動について計算を行なった。図3-3にそのフローシートと計算結果を示す。また、図3-4にCOMPAS上に実現したフローシートの画面を示す。図3-3のIcon No.は、図3-4中の上向きの白抜き矢印のアイコンまたは、下向きの白抜き矢印のアイコンの番号を示す。1つ目の抽出バンク (2001~2015) は15段のミキサセトラで構成されている。その9段目からPu、1.9g/lを含む3.5N硝酸溶液を16l/hで供給する。2つ目の抽出バンク (2201~2013) は、13段のミキサセトラで構成されており、1~5段がウラン洗浄部、6~13段がプルトニウム逆抽出部である。2015からの溶媒は、6段目(2206)に供給される。2207、2209および2211には、還元剤としてウラナス100g/lをそれぞれ4.0l/h、4.0l/hおよび1.6l/hで供給する。また、この溶液中には安定剤としてヒドラジン6.0g/lが含まれている。さらに2213に供給するストリップ液か

らもヒドラジンを供給する。このヒドラジンが、プルトニウムの還元の際して発生する亜硝酸と反応して、アジ化水素が発生することになる。

アジ化水素が発生するのは、2つめの抽出バンクのみであり、1つめの抽出バンクには存在しない。すなわち、アジ化水素はPu製品および、Pu逆抽出工程から発生する溶媒中にのみ含まれる。計算においてアジ化水素の分配係数は1.0に指定した。

表3-2にウラン、プルトニウム、ヒドラジンおよびアジ化水素の物質収支を示す。表

より、供給したヒドラジンの約50%が亜硝酸と反応し、アジ化水素として発生することがわかる。

PUREXプロセスの爆発防止に関する勧告⁷⁸⁾によれば、溶液中のアジ化水素の限界濃度を0.05mol/lと定めている。計算では、Pu製品側の濃度が0.063mol/lと多少限界濃度より高い値が得られているが、これは、1)発生したアジ化水素のすべてが溶液中に留まると仮定している、2)分配係数を現実より低く仮定していること、が主な原因である。実プロセスでは、発生したアジ化水素の一部は気相中に拡散し、また溶媒側へさらに移行する。ゆえに、計算結果は、水溶液中のアジ化水素濃度がこれ以上は上昇しないことを示しており、仮定したプロセスのアジ化水素濃度は勧告の範囲内にあることが予想される。

表3-2 ウラン、プルトニウム、ヒドラジンおよびアジ化水素の物質収支

成分	フローシート、 () 内はアイコンの番号		
ウラン	供給量	2058.6 [g]	還元剤 (8, 10, 11)、供給液 (1)
	排出量	2058.8 [g]	Pu製品 (22)、溶媒 (23)、廃液 (6)
プルトニウム	供給量	313.5 [g]	供給液 (1)
	排出量	313.2 [g]	Pu製品 (22)、溶媒 (23)、廃液 (6)
ヒドラジン	供給量	116.60 [g]	還元剤 (8, 10, 11)、洗浄液 (9)
	排出量	60.46 [g]	Pu製品 (22)、溶媒 (23)
	消費量	56.14 [g]	
	〃	1.75 [mol]	
アジ化水素	排出量	1.75 [mol]	Pu製品 (22)、溶媒 (23)

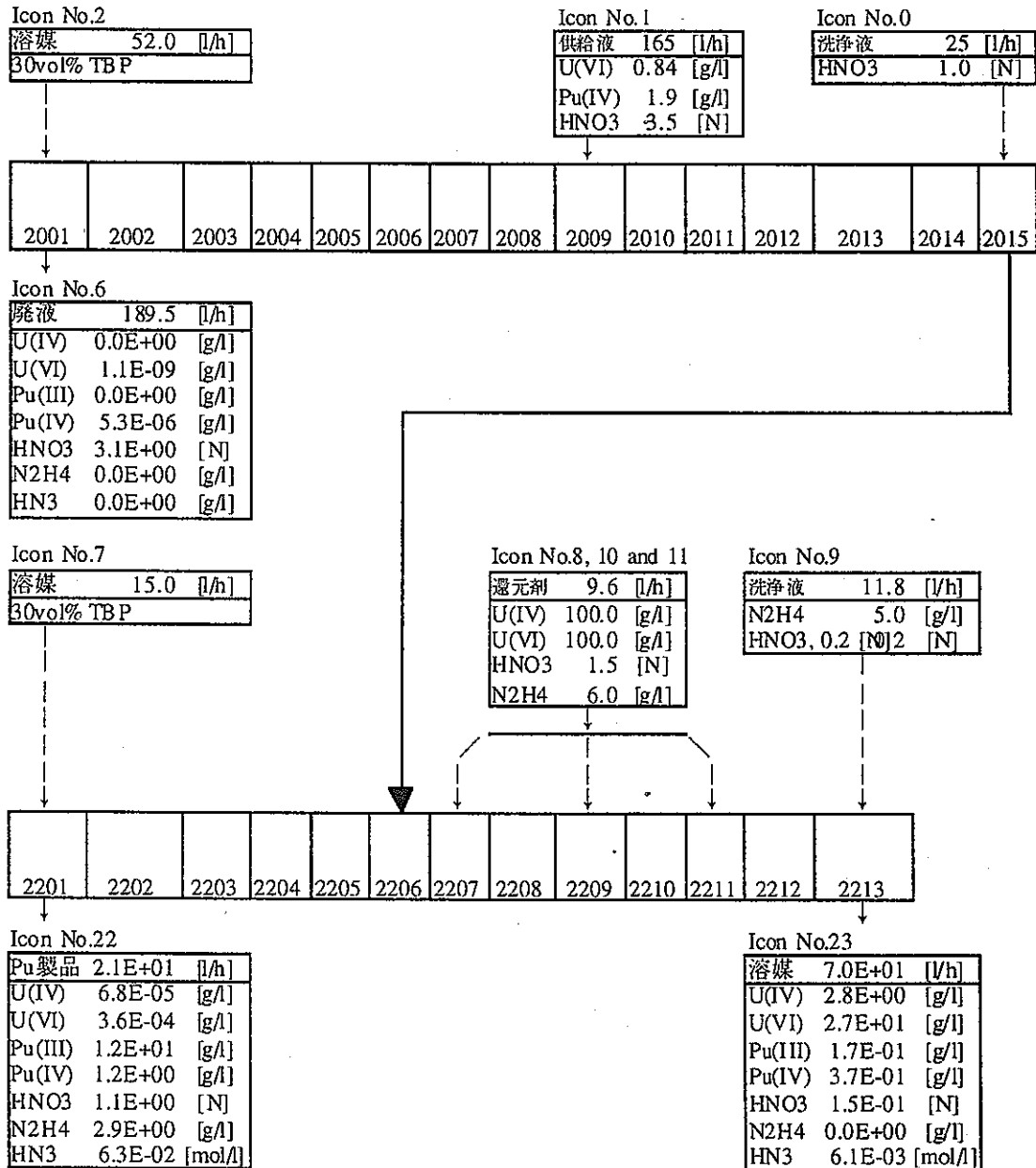


図3-3 Pu精製サイクルにおけるアジ化水素の挙動
(フローシートとその計算結果)

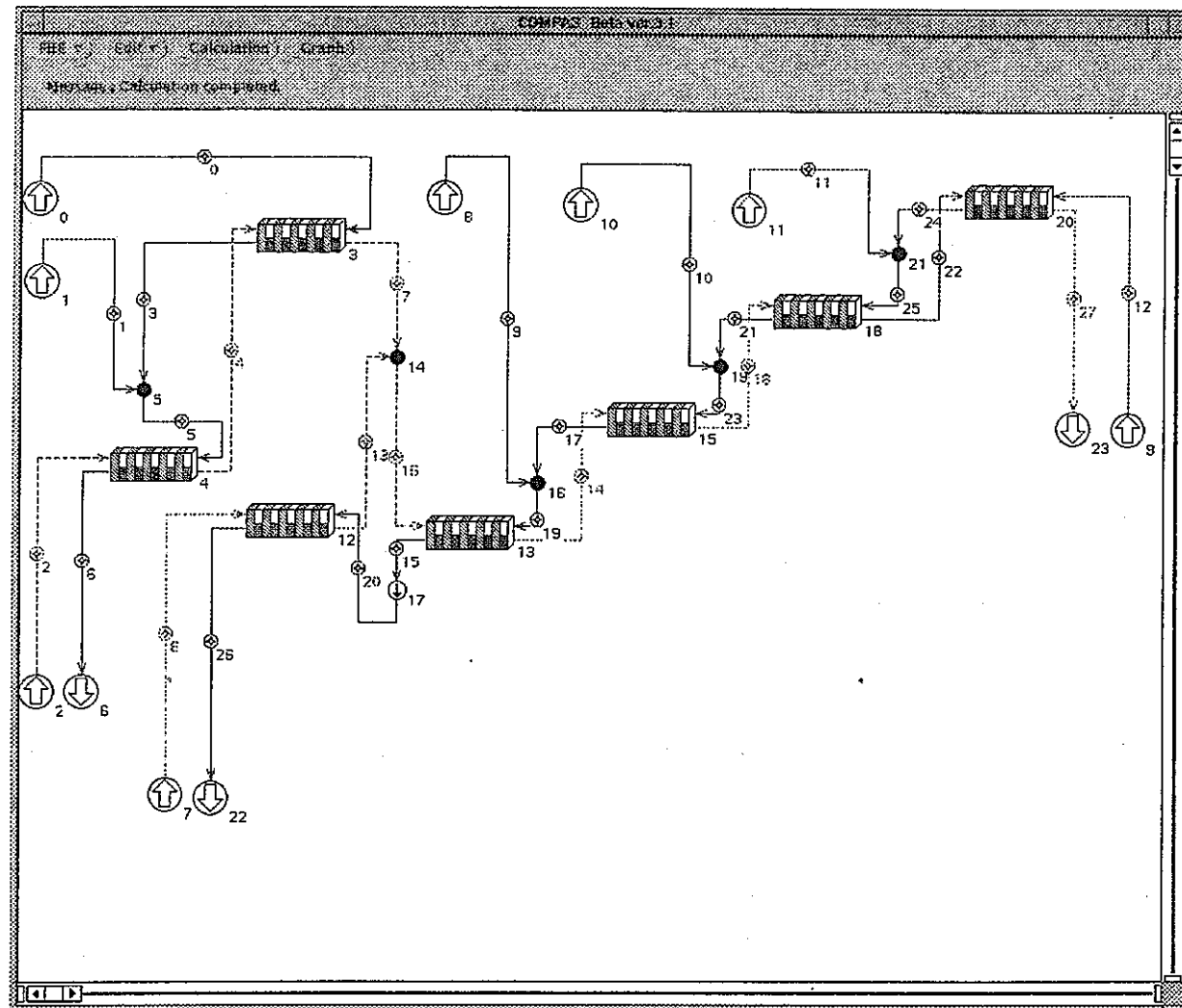


図3-4 COMPAS上に実現したPu精製工程

3.4 まとめ

再処理プロセス内のアジ化水素の挙動を把握するために、フローシート作成解析システムCOMPASを用い、アジ化水素のマスフローシミュレーションを行なうためのプラットフォームを作成した。プロセス内のアジ化水素の挙動は溶液内に限定し、気相への拡散は考慮せずに計算を行なった。これにより、プロセスで発生するアジ化水素の溶液内における最大存在量について見積ることができる。開発したシステムの妥当性を確認するため、試験的に、動燃東海再処理工場のPu精製工程について計算を行なった。その結果、プロセス内のアジ化水素の濃度は、定められた勧告のほぼ範囲内にあることが確認できた。

4 結言

アジ化水素の一般的な挙動を調査するために、アジ化水素の定性的な性質をまとめた。これらは、自動車のエアバッグガスの製造工程で使用されるアジ化ナトリウムに関する資料等から収集した。まず、アジ化水素の化学的な性質をまとめ、種々の物質との反応挙動を列挙した。次に分析方法について要約した。最後に、アジ化水素の爆発限界のデータを記載した。

再処理施設におけるアジ化水素の挙動を調査するために、アジ化水素のマスフローシミュレーションを実施した。まず、フローシート解析システムを用い、アジ化水素のマスフローシミュレーションシステムを構築した。なお、アジ化水素の挙動は、溶液内に限定してモデル化を行ない、その最大存在量の見積を行なうことを主な目的とした。本システムを、動燃東海再処理工場のPu精製工程に適用し、アジ化水素のマスフローを計算した。その結果、プロセス内のアジ化水素の濃度は、定められた勧告のほぼ範囲内にあることが確認できた。

参考文献

- 1) 本間俊司、松本史朗、アジ化水素酸の工程内挙動に係わる研究：PNC PJ1609 94-001 (1994).
- 2) 日本火薬工業会・保安部会エアバッグ保安対策特別委員会編、エアバッグガス発生剤に関する保安指針(1992).
- 3) 増田化学工業株式会社、アジ化水素の生成と水溶液の性質（未公開資料）.
- 4) 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).
- 5) 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).
- 6) Homma, S., Sakamoto, S., Takanashi, M., Nammo, A., Soejima, T., Koga, J., Matsumoto, S., Development of COMPAS, Computer Aided Process Flowsheet Design and Analysis System of Nuclear Fuel Reprocessing, *J.Nucl.Sci.Tecnol.*, **32**(4), pp.357-368 (1995).
- 7) Dukes, E.K. et al., Formation of Hydrazoic Acid From Hydrazine in Nitric Acid Solutions: USAEC-REPORT DP-728(1962).
- 8) Schlea, C.S. et al., Uranium(IV) Nitrate as a Reducing Agent for Plutonium(IV) in the Purex Process: USAEC-REPORT DP-808(1963).