

PNC PJ1609 96-001

分 置

限 定 資 料

本資料は 年 月 日付けて登録区分、

変更する。

01.10.-4

[技術情報室]

アジ化水素酸の工程内挙動に係わる研究（III）

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書）

1996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。

〒319-1184 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。については、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



限 定 資 料
PNC I 1609 96-001
1996年 2月

アジ化水素酸の工程内挙動に係わる研究 (III)

本間 俊司^{*}、松本 史朗^{*}

要 目

アジ化水素酸の再処理プロセス内における定量的挙動の解明は、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必要である。また、将来、ソルトフリープロセスあるいは、マイナーアクチノイドの分離等のプロセス設計において、そのプロセスの安全性を検討するためにアジ化水素酸の挙動を把握しておく必要がある。

本研究では、昨年度開発したマスフローシミュレーションコードを改良し、抽出工程内の硝酸水溶液および抽出溶媒中に存在するアジ化水素酸のマスフローを計算した。また、既往のプロセスデータとの比較により、計算精度向上に必要なパラメータの抽出を行なった。さらに、典型的な湿式再処理プロセスを想定し、モニタリングに必要なサンプリングポイントについても検討を行なった。

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：070D0153

事業団担当部課室および担当者：東海事業所 安全管理部 安全技術課 武田伸莊

* 埼玉大学工学部応用化学科

目 次

1 緒 言	1
2 WAK再処理プラントにおけるアジ化水素の挙動	4
3 計算コード	8
3.1 計算コードの構成	8
3.2 計算モデル	9
3.3 アジ化水素酸の生成および消滅反応	10
3.4 アジ化水素酸の分配係数	12
3.5 計算コードのアルゴリズム	21
4 計算方法	23
5 結果および考察	29
6 結言	34
6.1 本研究のまとめ	34
6.2 今後の課題	34
参考文献	35

図、表、目次

図2-1 WAK再処理プラント抽出工程フローシート	7
図3-1 アジ化水素酸の物質収支	18
図3-2 アジ化水素酸の分配係数と水相の硝酸濃度との関係	19
図3-3 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	19
図3-4 有機相中の硝酸ウラニル濃度に対するアジ化水素酸の分配係数の変化	20
図3-5 アジ化水素酸の分配係数の温度依存性	20
図3-6 有機相中にウラニルおよびウラナスが共存した場合のアジ化水素酸の分配係数	21
図4-1 モデルプラントのフローシート	25
図4-2 抽出器のスペック	26
図4-3 入り口濃度の流量の設定	27
図4-4 COMPAS上に実現したモデルプラントのフローシート	28
図5-1 各ストリームにおける各成分濃度の計算結果	33
表2-1 WAK再処理プラントにおけるアジ化水素酸のマスバランス	6
表3-1 アジ化水素酸の分配係数	16
表3-2 アジ化水素酸の濃度とみかけの平衡定数との関係	16
表3-3 アジ化水素酸の分配係数に対する塩析剤 (NH_4NO_3) の効果	16
表3-4 アジ化水素酸および硝酸ウラニルの抽出	17
表5-1 各ストリームに存在するアジ化水素酸の濃度およびマスフローの測定結果とモデルプラントのシミュレーション結果との比較	32

1 緒 言

アジ化水素⁽¹⁾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が必ず生成する。このアジ化水素は、 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⁾。そこで、 このアジ化水素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おり、 米国ではアジ化水素による爆発事故防止のための安全基準が設定されている^(3,4)。幸いにも、これまでにアジ化水素が直接の原因となった火災・爆発事故の報告はない。さらに、発生したアジ化水素のほとんどは有機溶媒に抽出され、 溶媒洗浄工程において安全に除去されると考えられている⁽⁵⁾。故に、 アジ化水素による爆発事故は、 現在操業しているプラントの運転条件では、 極めて起こり難い事象であると考えられる。

しかしながら、 一般の化学プラントにおける事故のほとんどは、 プラントの設計および運転時には到底考えられなかつた原因によって引き起こされるものであり、 再処理プロセスも例外ではない。一般の化学プラントにおいて、 設計時に考慮されなかつた微量の副生成物が、 長時間の連続運転によって、 系内に蓄積または濃縮され、 何らかの原因によって爆発・火災事故が発生した例もある⁽⁶⁾。また、 運転開始時には、 ppmオーダーの微量成分が、 リサイクル操作を含む長期間（数か月から1年）の運転によって%オーダーまで濃縮することは、 起こりうる現象である。

再処理プロセス内のアジ化水素についても、 これらの蓄積現象等について検討して

⁽¹⁾本報において、 アジ化水素はアジ化水素一般を示す場合に用いる。また、 液相中のアジ化水素はアジ化水素酸と記述する。

おくことは、プロセスの安全裕度の明確化のためにも非常に重要である。例えば、溶媒洗浄工程において溶液内のアジ化水素酸が完全に除去されなかった場合、抽出溶媒にアジ化水素酸が同伴したまま抽出工程に再利用されることになり、そのプロセス内への蓄積現象が予想される。しかしながら、この蓄積現象は、アジ化水素酸の濃度が非常に小さいため、短期間の運転において観察されることは無いと考えられ、通常の抽出実験および数日にわたる試験運転によって、これを予測することは不可能であろう。

このような長期間にわたるプロセスの挙動を把握するためには、数値シミュレーションによる検討が非常に有効である。これまで、アジ化水素の再処理プロセス内の挙動について数値シミュレーションを行うために、アジ化水素の化学的および物理的な性質について文献調査を行いシミュレーションに必要な情報を収集した⁹。また、既存の抽出挙動評価コード⁽⁸⁾をもとにアジ化水素酸の簡単なマスフローシミュレーションを行ってきた^(9, 10)。本研究では、KfKのWAK再処理プラントで行われたアジ化水素酸のマスフロー試験⁽¹¹⁾について数値シミュレーションを行い、実験結果と計算結果との比較検討を行った。その結果から、シミュレーションに必要なパラメータのうち、情報の不足しているものを抽出し、今後研究を進めるための問題および課題の摘出を行った。

本報は5章から成り、1章では本研究の背景について記述した。2章では、KfKのWAK再処理プラントで行われたアジ化水素酸のマスフロー試験についてレビューする。3章では、数値シミュレーションに使用した計算コードの詳細について説明を行う。4章では、マスフローシミュレーションの計算方法を示す。特に2章でレビューしたWAK再処理プラントをモデルとして設定したプロセスフローシートについて、計算に必要な入力値である抽出器入口における流量、濃度および抽出器の仕様について

て説明する。5章では、このWAK再処理プラントをモデルとしたプロセスを対象に、溶液中におけるアジ化水素酸のマスフローシミュレーションを行い、その結果について考察を行う。6章では、本研究のまとめおよび今後の課題について記述した。

2 WAK再処理プラントにおけるアジ化水素の挙動

Ertelらは、KfKのWAK再処理プラントにおいてアジ化水素酸のマスフロー試験を行った⁽¹⁾。彼らは、高燃焼度燃料を再処理し、この時のアジ化水素酸濃度をいくつかのサンプリングポイントにおいて測定している。図2-1にWAK再処理プラントのフローシートを示す。図中の実線は有機相の流れを、点線は水相の流れをそれぞれ表わす。WAK再処理プラントのフローシートの特徴は、(1) 1B抽出器と2B抽出器が溶媒洗浄器(joint solvent scrubber)を通して接続されていること^[2]、(2) 1Bミキサセトラでは、Pu(IV)還元剤としてウラナスを外部から(BXXストリームより)供給しているが、2Bミキサセトラでは電解還元を行っていること、である。ヒドラジンは、BXX、BXSおよび2BXの各ストリームより供給され、その濃度はすべて0.4mol/lである。

表2-1に、WAK再処理プラントの各ストリームにおけるアジ化水素酸濃度の分析結果およびそのマスフローを示す。どのサンプリングポイントにおいても、アジ化水素の溶液における爆発限界濃度値である50mmol/l^(3,4)を超えてはいない。2BWを除くと、その濃度は 10 ± 5 mmol/lである。1BUにおけるアジ化水素酸のマスフローが $1000\text{mmol}/\text{h}$ であるのに対して、1BPでは、その10%程度であり、これはほとんどのアジ化水素酸が有機相に抽出されていることを示している。2BWにおけるアジ化水素酸濃度は高いが、そのマスフローは比較的小さい。1CUおよび1CXのアジ化水素酸のマスフローより、ウラン蒸発缶(1U)では期待したほどのアジ化水素酸の損失は見られなかった。

^[2]原報の図(図2-1)において、joint solvent scrubberは明記されていないが、2BWとBSXストリームの中間にあるものと思われる。

1CWおよびCSWのアジ化水素酸のマスフローより、溶媒洗浄工程（1CS）における、
アジ化水素酸の洗浄率は1／3程度（1CW/CSW）であり、この工程がアジ化水素酸
の洗浄工程としてさほど機能していないことを示している。アジ化水素酸の生成量は、
1Bが934mmol/h、2Bが270mmol/hであり、電解還元を組み込んだプロセスの方が、従
来のウラナスを外部から供給するプロセスよりアジ化水素酸の生成が少ないようであ
る。

表2-1 WAK再処理プラントにおけるアジ化水素酸のマスバランス^(II)

Flow	HN ₃ concentration (mmole/l)	Flow rate (l/h)	HN ₃ mass flow (mmole/h)	
BXX	9.0	(5) ^{b)}	10	90
1BP	5.8	(3)	16	93
1CU	5.8	(7)	100	580
1CX	5.0	(7)	100	500
CSW	15	(4)	20	300
1BU	11.8	(7)	100	1180
1CW	9.2	(9)	100	920
2BW	27.7	(6)	9	249

Table 3: HN₃ concentrations and mass flow in WAK solutions^{a)}

a) reprocessing of high-burned power reactor fuel;
initial hydrazine concentration in BXX, BXS and
2 BX 0.4 mole/l

b) number of samples analyzed

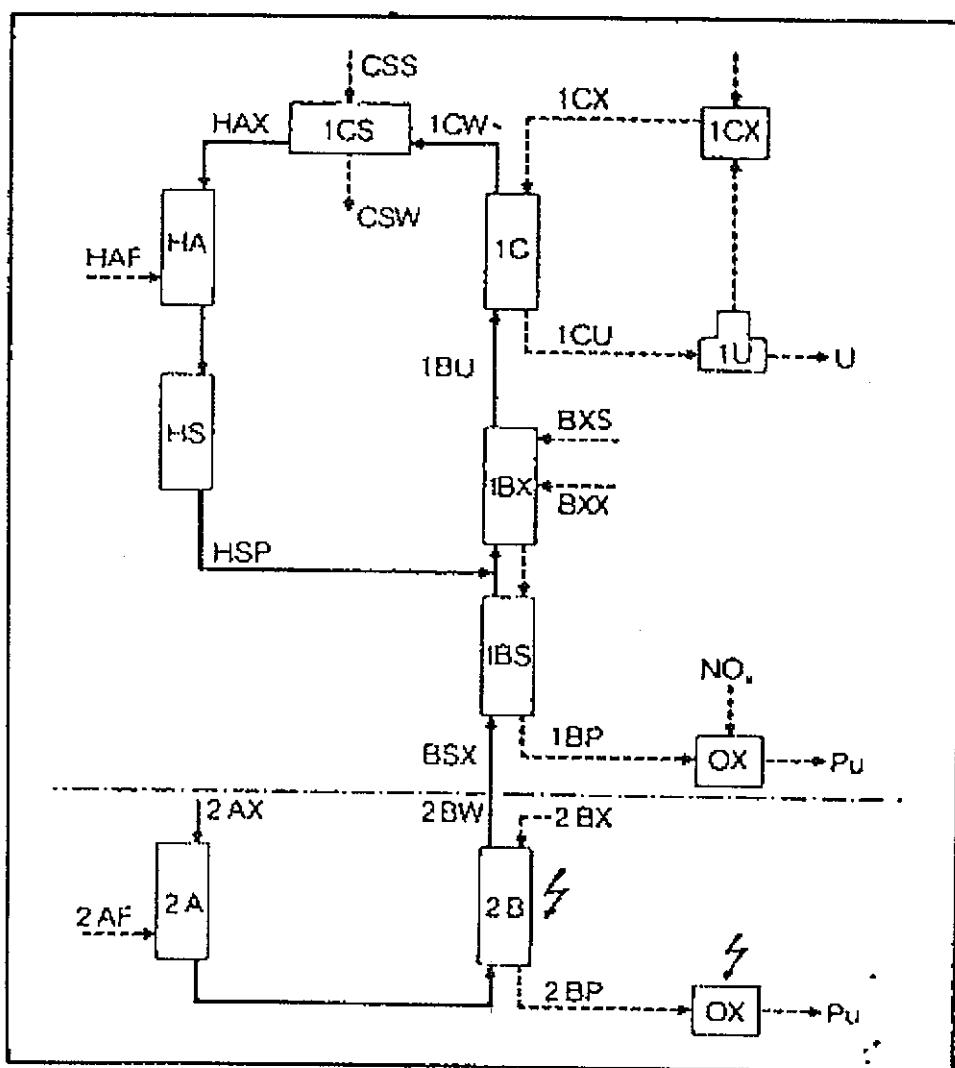


Fig. 2 WAK-1st cycle flowsheet and HN_3 sampling points

図2-1 WAK再処理プラント抽出工程フローシート⁽¹⁾

3 計算コード

Purex法再処理の抽出プロセスを解析するための計算コードが種々開発されてきたが、一般に公開されているものは少なく^(8, 12~16)、さらにシミュレーションの対象としている成分もウラン、プルトニウム、硝酸、プルトニウム還元剤（硝酸ウラナス、硝酸ヒドロキシリアルアミン等）およびヒドラジンに限定されており、これら公開されている計算コードではアジ化水素は取り扱えない。これは従来、ウランおよびプルトニウム製品の効率的な回収を目的とした研究・開発が中心だったためである。最近、館盛は再処理プロセス内のマイナー成分、特にNp、TcおよびZrを対象とした抽出シミュレーションコード、MEXTRA-M⁽¹⁷⁾を開発したが、このコードでもアジ化水素はシミュレーションの対象成分として含まれていない。そこで本研究では、既存の抽出挙動評価コードである、Revised MIXSET⁽⁸⁾をもとに、アジ化水素を取り扱うことができる計算コードを開発した。以下、本計算コードの詳細について記述する。

3.1 計算コードの構成

本研究で開発した計算コードは、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のアジ化水素酸濃度の計算を行う。本コードは、2つの部分から構成される。一つは、従来取り扱ってきた成分（U(IV)、U(VI)、Pu(IV)、Pu(III)、HNO₃、HAN、HNO₂およびN₂H₅）の抽出器内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、抽出器入口における水相および有機相それぞれの流量および各成分濃度、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、各ステージにおける水相、有機相それぞれの各成分濃度および抽出器全体におけるMIXSETに組み込まれた酸化還元反応による各成分の生成量および消失量が出力される。この出力をもとに、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、抽出器全体のアジ化水素酸の物質収支を満足するように抽出器出口での水相および有機相それぞれのアジ化水素酸濃度が計算される。

3.2 計算モデル

本節ではMIXSET部分の計算モデルについての説明は省略し、アジ化水素酸の生成および抽出挙動を計算する部分のみの説明を行う。なお、本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と仮定している。

アジ化水素酸の生成および抽出挙動を計算する部分では、抽出器全体のアジ化水素酸の物質収支式を解き、抽出器出口での水相および有機相それぞれのアジ化水素酸濃度を求める。図3-1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したアジ化水素酸および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い、有機相および水相出口へと流出する。この間、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。これによって、工程内の溶液中に存在するアジ化水素酸の最大量を見積ることができる。以下に抽出器全体のアジ化水素酸に関する物質収支式を示す。

$$Q_{\text{aq, in}} [\text{HN}_3]_{\text{aq, in}} + Q_{\text{org, in}} [\text{HN}_3]_{\text{org, in}} + \Delta R_{\text{HN}3} = Q_{\text{aq, out}} [\text{HN}_3]_{\text{aq, out}} + Q_{\text{org, out}} [\text{HN}_3]_{\text{org, out}} \quad (3-1)$$

$$D_{\text{HN}3} = [\text{HN}_3]_{\text{org, out}} / [\text{HN}_3]_{\text{aq, out}} \quad (3-2)$$

ここに、

Q	=	体積流量	(l/hr)
$[HN_3]$	=	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	(-)

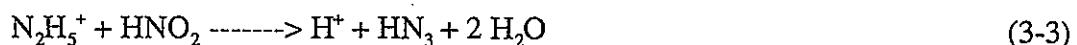
添え字：

in	=	入口
out	=	出口
aq	=	水相
org	=	有機相

アジ化水素酸の発生量 ΔR_{HN_3} の算出方法の詳細は、3.3節に記述する。また、アジ化水素酸のTBPへの分配係数の算出方法は、3.4節に記述する。

3.3 アジ化水素酸の生成および消滅反応

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から生成する⁽¹⁾。



また、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⁽¹⁹⁾。



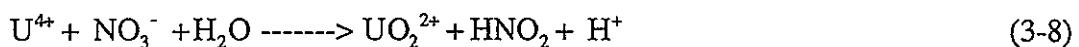
式(3-3)または式(3-4)で生成したアジ化水素酸の一部は、TBPに抽出され有機相側へ移行する。水相中に残ったアジ化水素酸は、亜硝酸と反応し N_2O および N_2 へと分解する。



また、Tcが存在すると(3-4)で生成した $N_2H_3^+$ によってアジ化水素酸は、 NH_4^+ および N_2 へと分解する⁽¹⁸⁾。



ヒドラジンはTBPに抽出されないため、それがPurexプロセスの他の抽出工程に拡散することではなく、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。すなわち、式(3-3)および(3-4)の反応はU-Pu分配工程およびPu精製工程においてのみ起こり、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。一方亜硝酸は、共除染工程からU-Pu分配工程さらに、UおよびPu精製工程まで広く存在するが、式(3-3)で反応する亜硝酸は、主にPu(III)およびU(IV)の再酸化反応である式(3-7)および(3-8)によって生じるものである⁽⁸⁾。



式(3-3)の反応は非常に速いため⁽¹⁾、抽出器内に存在する亜硝酸の量、すなわち式(3-7)および(3-8)によって生成する亜硝酸および抽出器に流入する亜硝酸の量、に比べてヒドラジンが過剰に供給されているならば、式(3-3)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。一方、ヒドラジンが抽出器内に存在する亜硝酸の量に比べ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酸が生成することになる。以上まとめると、

式(3-1)のアジ化水素酸の発生量 ΔR_{HN_3} は、

$$\Delta R_{HN_3} = \begin{cases} N & \dots \text{if } N \leq H \\ H & \dots \text{if } N \geq H \end{cases} \quad (3-9)$$

ただし、 N および H はそれぞれ抽出器内に存在する亜硝酸およびヒドラジンの量である。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(3-7)および(3-8)によって生成する亜硝酸の量に比べて、ヒドラジンが十分過剰に供給されているので、式(3-7)および(3-8)によって生成する亜硝酸はすべて式(3-3)の反応に消費されると考えられる。この場合、 $\Delta R_{\text{HN}_3} = H$ となる。

Tcが触媒として働く場合のアジ化水素酸の生成反応、式(3-4)および消滅反応、式(3-6)は、抽出器内のTcの挙動について計算できるコードが存在しないこと、および式(3-4)の生成反応でどれだけのアジ化水素酸が生成するか不明であること、の理由から本コードではこれらの反応を考慮しない。また、アジ化水素酸の分解反応、式(3-5)も、その反応速度が不明であるため考慮しない。Tcが触媒として働くアジ化水素酸の生成および消滅反応および亜硝酸によるアジ化水素酸の分解反応の本計算コードへの実装は今後の課題とする。

3.4 アジ化水素酸の分配係数

アジ化水素酸のTBPとの分配平衡式は、一般に、



と表現できる。この反応のみかけの平衡定数は、

$$K' = \frac{[\text{HN}_3 \cdot n\text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{TBP}]_{\text{org}, \text{free}}^n [\text{HN}_3]_{\text{aq}}} \quad (3-11)$$

また、アジ化水素酸の分配係数 D_{HN_3} は、

$$D_{\text{HN}_3} = \frac{[\text{HN}_3 \cdot n\text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{HN}_3]_{\text{aq}}} \quad (3-12)$$

であるから、式(3-11)および(3-12)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フリーTBP濃度によって次式のように表現できる。

$$D_{\text{HN}_3} = K' [\text{TBP}]_{\text{org, free}}^n \quad (3-13)$$

みかけの平衡定数および反応次数 n は、Kelmersら⁽¹⁹⁾およびZilbermanら⁽²⁰⁾により報告されている。以下にそれらの報告の要約をまとめると。

Kelmersらは、TBP-硝酸水溶液中のアジ化水素酸の分配係数を測定し、みかけの平衡定数および反応次数を得ている⁽¹⁹⁾。表3-1にその結果を示す。みかけの平衡定数は、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。また反応次数は約1であり、これは、アジ化水素酸とTBPとが1:1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元にアジ化水素酸の分配係数を測定し、みかけの平衡定数を算出している⁽²⁰⁾。また、アジ化水素酸の分配係数に対する、硝酸濃度の影響、塩析剤として働く硝酸アンモニウムの影響およびウラニルおよびウラナスイオンの影響を考察している。表3-2にアジ化水素酸濃度とみかけの平衡定数との関係を示す。（以下、表および図中の \tilde{K} を反応(3-10)のみかけの平衡定数、 \bar{K} を同じく真の平衡定数、 S_{free} をフリーTBP濃度、 x および y をそれぞれ水相および有機相の成分濃度を表すこととする。）アジ化水素酸濃度の増加とともに、みかけの平衡定数は増加しているが、その値は約10であり、Kelmersらの結果と同程度の値である。

図3-2にアジ化水素酸の分配係数と水相中の硝酸濃度との関係を示す。硝酸濃度の増

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フリーTBPの濃度が減少するためである。図3-3に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を示す。約2.5Mの硝酸濃度においてその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。表3-3にアジ化水素酸および硝酸の分配係数と塩析剤（硝酸アンモニウム）濃度との関係を示す。硝酸アンモニウム濃度の増加に対しアジ化水素酸の分配係数は減少するが、硝酸の分配係数は増加していることから、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硝酸に対してよく働くことがわかる。表3-4に硝酸ウラニルが共存している場合のアジ化水素酸の分配平衡データを示す。上段および下段は、初期硝酸ウラニル濃度がそれぞれ0.63Mおよび0.022Mの結果である。アザイドイオンは硝酸ウラニルと錯体を形成し、その安定度定数は 3.5×10^{-3} と報告されているが^(21~23)、表よりアジ化水素酸の抽出では硝酸ウラニル共存の影響は小さいことがわかる。また、みかけの平衡定数も、硝酸ウラニルが共存していない場合と同程度である。そのため著者らは、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、硝酸ウラニルの影響は無視しても差し支えないと結論している。図3-4に有機相中の硝酸ウラニル濃度に対するアジ化水素酸の分配係数の変化を示す。アジ化水素酸の分配係数は有機相中の硝酸ウラニル濃度の増加とともに減少するが、これは、硝酸ウラニルの抽出によりフリーTBP濃度が減少するためである。図中の実線は、実験より求めた平衡定数を用いて計算した値である。図より実測値と計算値はよく一致していることがわかる。図3-5は、0.21Mの硝酸ウラニル溶液でTBPを飽和させたときの、アジ化水素酸の分配係数の温度依存性を示した図である。図より20~65°Cの範囲で、その分配係数は温度によらず

一定であることがわかる。図3-6に有機相中に0.08Mのウラニルおよびウラナスがそれぞれ共存した系におけるアジ化水素酸の分配係数の硝酸濃度による変化を示す。図3-2と同様に、どちらの系においても硝酸濃度の増加に従いアジ化水素酸の分配係数は減少している。また、アジ化水素酸の分配係数は、有機相中にウラナスが抽出されている場合（図中の線2）の方がウラニルに比べ低いようである。

以上の結果より、本コードにおけるアジ化水素酸の分配係数は、以下の手順で求めることにする。まず、図3-3から水相中の硝酸濃度に応じた活量係数を求め、これに、Zil'berman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る。次にフリーTBP濃度を次式で求める。

$$[TBP]_{org, free} = [TBP]_0 - \sum [M]_{org} n_M \quad (3-14)$$

ここに、 $[TBP]_0$ は有機相中の全TBP濃度（30%TBPにおいては約1mol/l）、 $[M]_{org}$ は有機相中の抽出成分濃度および n_M は成分MへのTBPの配位数である。例えば、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3-3で求めたみかけの平衡定数および式(3-14)で求めたフリーTBP濃度を式(3-13)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、本コードでは、その温度依存性を無視した。またZil'berman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。

表3-1 アジ化水素酸の分配係数⁽¹⁹⁾

Temp.(°C)	K'	n
25	7.40	1.11
35	9.85	0.97
45	5.84	1.27
55	5.06	1.20

表3-2 アジ化水素酸の濃度とみかけの平衡定数との関係

x_{HN_3} , M	y_{HN_3} , M	S_{free} , M	\tilde{K} , l/mol
0.035	0.27	0.82	9.1
0.11	0.58	0.51	10.4
0.25	0.79	0.30	10.5
0.32	0.87	0.22	12.4

表3-3 アジ化水素酸の分配係数に対する塩析剤(NH_4NO_3)の効果

$\text{HNO}_{3,\text{aq}}$, M	$\text{NH}_4\text{NO}_{3,\text{aq}}$, M	$\text{HN}_{3,\text{aq}}$, M	D_{HN_3}	D_{HNO_3}
1.3	0	0.031	5.4	0.062
1.3	0.15	0.045	5.2	0.070
1.3	0.50	0.043	4.0	0.081
1.3	1.0	0.046	3.3	0.16

表3-4 アジ化水素酸および硝酸ウラニルの抽出
([HNO₃]_{aq} = 0.5 M、[TBP] = 1.0 M、T = 20 ± 1°C)

UO ₂ (NO ₃) _{2,init} = 0.63 M							
(HN ₃ /U) _{aq} mol/mol	U _{aq} , M	U _{org} M	HN _{3,aq} M	D _{HN₃} -	S _{free} , M	\tilde{K}_{HN_3} l/mol	\tilde{K}_U l/mol
0.0054	0.28	0.34	0.0015	3.4	0.26	13.1	16.1
0.014	0.29	0.34	0.0040	2.9	0.25	11.4	15.6
0.039	0.28	0.33	0.011	2.5	0.26	9.7	15.8
0.079	0.30	0.32	0.024	2.3	0.25	9.2	14.1
0.15	0.31	0.31	0.047	2.4	0.22	10.8	16.3
0.20	0.32	0.31	0.064	2.3	0.19	11.8	19.7
0.31	0.33	0.29	0.10	2.2	0.17	13.1	23.0

UO ₂ (NO ₃) _{2,init} = 0.022 M								
(HN ₃ /U) _{aq} mol/mol	HN _{3,aq} M	HN _{3,org} M	U _{aq} , M	D _{HN₃} -	D _U -	S _{free} , M	\tilde{K}_{NH_3} l/mol	\tilde{K}_U l/mol
0	-	-	5.9×10^{-3}	-	2.7	0.79	-	16.5
0.55	0.0033	0.030	6.0×10^{-3}	9.0	2.6	0.77	11.7	16.8
1.2	0.0077	0.069	6.4×10^{-3}	8.9	2.5	0.74	12.0	17.3
1.8	0.012	0.11	6.6×10^{-3}	9.0	2.2	0.71	12.6	16.4
2.4	0.016	0.14	6.7×10^{-3}	9.0	2.1	0.69	13.0	16.6
2.6	0.019	0.18	7.6×10^{-3}	9.1	1.9	0.66	13.8	16.4
4.2	0.032	0.25	7.6×10^{-3}	7.8	1.8	0.61	12.8	18.2

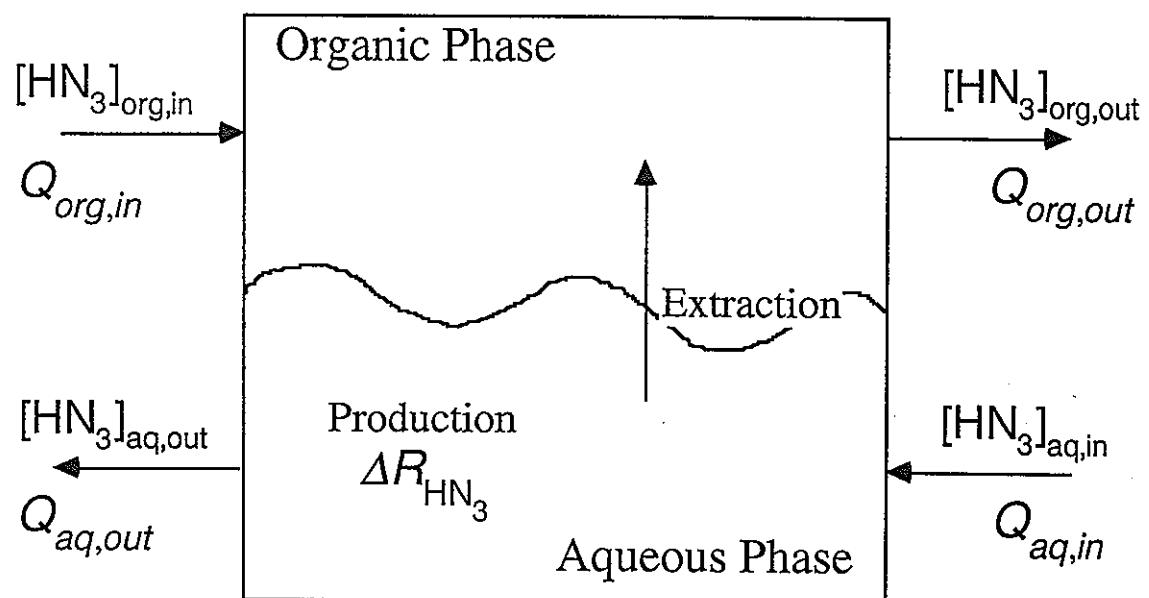


図3-1 アジ化水素酸の物質収支

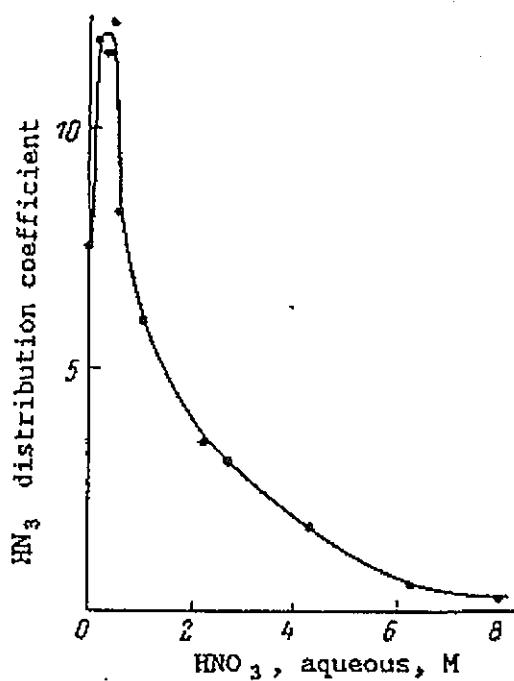


図3-2 アジ化水素酸の分配係数と水相の硝酸濃度との関係

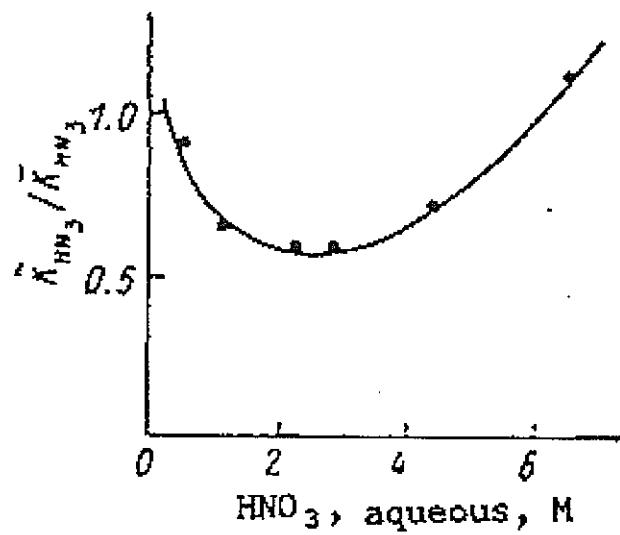


図3-3 水相中の硝酸濃度に対するアジ化水素酸の活量係数の変化

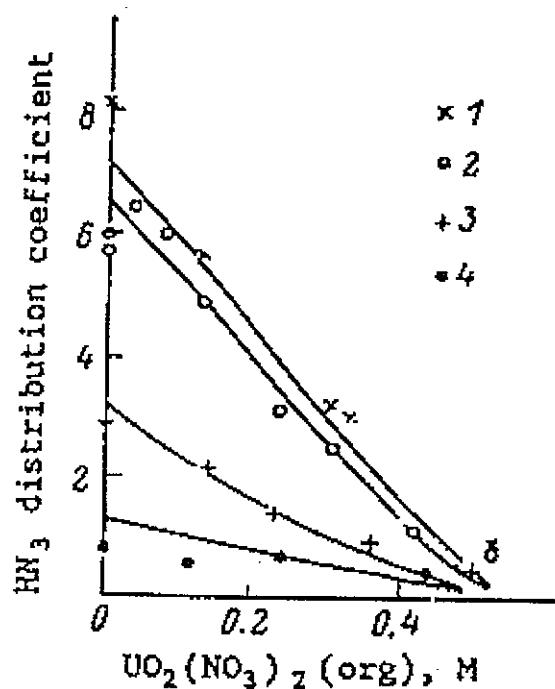


図3-4 有機相中の硝酸ウラニル濃度に対するアジ化水素酸の分配係数の変化
 $[\text{HN}_3]_{\text{aq}} = 0.04\text{M}$ 、 $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = {}^1\text{x} 0.5\text{M}$, ${}^2\text{o} 1.0\text{M}$, ${}^3\text{+} 3.0\text{M}$, ${}^4\bullet 6.0\text{M}$
(プロットは実験値、実線は計算値)

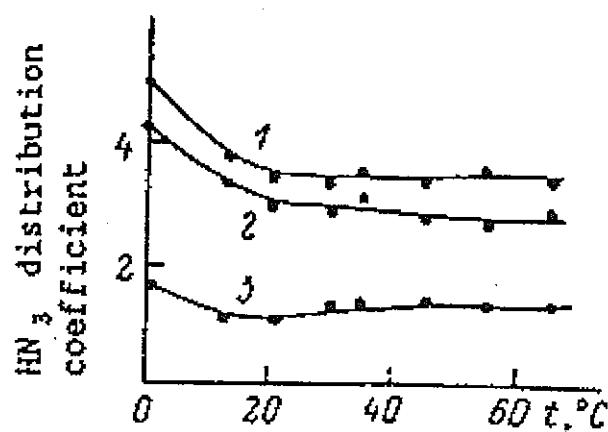


図3-5 アジ化水素酸の分配係数の温度依存性
 $[\text{HN}_3]_{\text{aq}} = 0.04\text{M}$ 、 $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = {}^1\text{o} 0.5\text{M}$, ${}^2\text{+} 1.0\text{M}$, ${}^3\text{*} 3.0\text{M}$

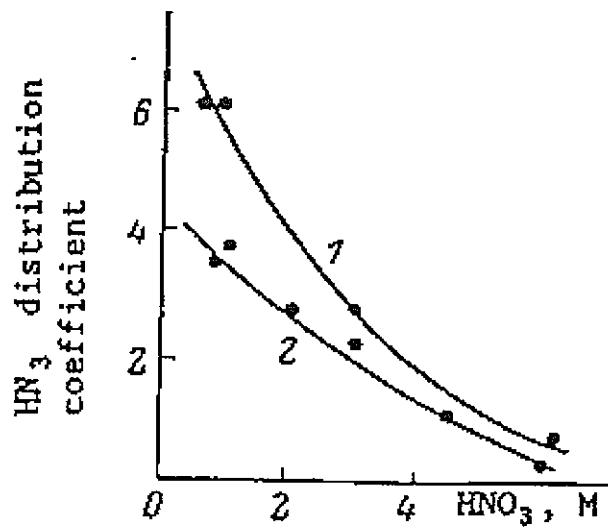


図3-6 有機相中にウラニルおよびウラナスが共存した場合のアジ化水素酸の分配係数 1) U(VI)、2) U(IV)

3.5 計算コードのアルゴリズム

図3-7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および流量、さらに抽出器の段数、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ァイルを計算する。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、式(3-3)で消費されるヒドラジンの量および式(3-7)および式(3-8)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式(3-9)を用い算出し、連立方程式(3-1)および(3-2)を解く。この時、アジ化水素酸の分配係数は式(3-13)および式(3-14)によって求める。以上より、抽出器出口のアジ化水素酸の濃度、 $[\text{HN}_3]_{\text{org}, \text{out}}$ および $[\text{HN}_3]_{\text{aq}, \text{out}}$ が計算される。

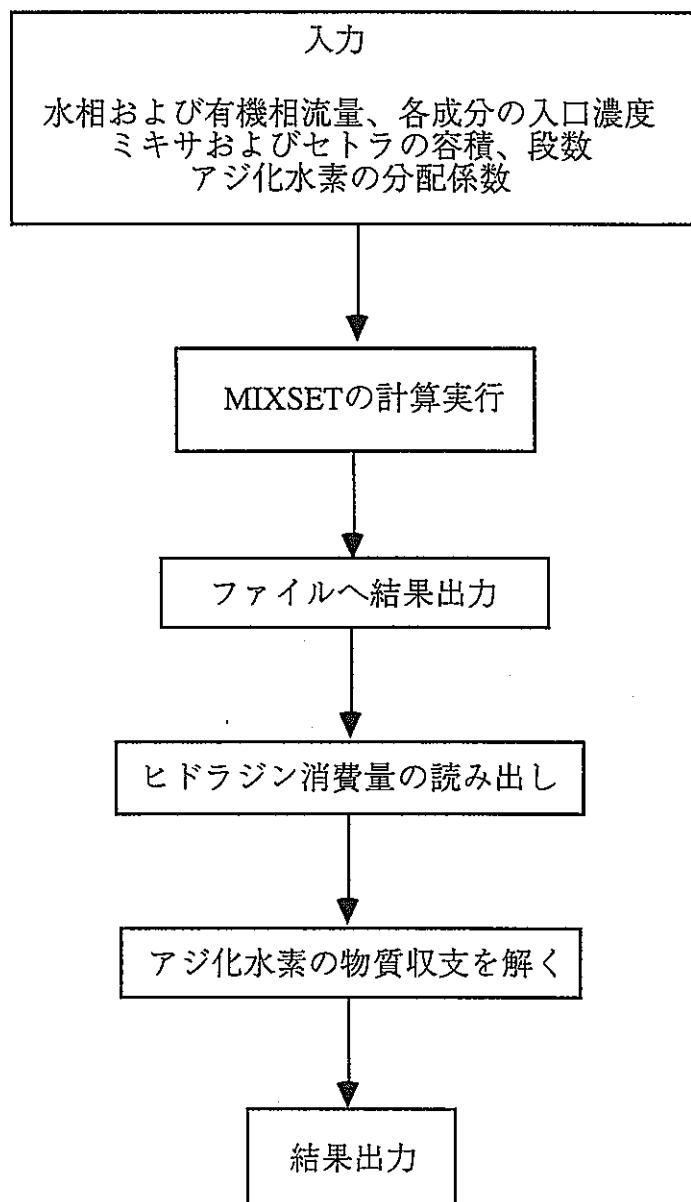


図3-7 計算プログラムのアルゴリズム

4 計算方法

本研究では、2章で述べたKfKのWAK再処理プラントをモデルとしたプロセスフローシートを設定し、抽出工程全体におけるアジ化水素酸のマスフローシミュレーションを行う。本章では、設定したモデルプラントのプロセスフローシートの説明を行う。

図4-1に、設定したモデルプラントのフローシートを示す。図中の実線は有機相のストリームを点線は水相のそれをそれぞれ表わす。本フローシートは、ほぼ図2-1と同様であるが、若干修正を行った。まず、WAK再処理プラントで用いている電解還元プロセスを組み込んだミキサセトラはフローシートより除外した。これは、MIXSETには、電解還元反応を計算できる機能がないためである。そこで、WAK再処理プラントの2Bおよび2Aサイクルをフローシートから削除した。次に、ウラン蒸発缶(1U)はフローシートより除外した。これは、蒸発缶の計算コードがないためであるが、アジ化水素酸のマスフローシミュレーションには欠かせない計算コードなので、今後開発の必要があると考えられる。図2-1には、溶媒の排出ストリームが陽に示されているが、2AXから供給された溶媒はどこかでバージしなければ抽出プロセス内に蓄積してしまう。そこで、図4-1では、溶媒洗浄工程1CSと共に除染工程HAとの間にバージ用のストリームを設け、一定の流量で溶媒を排出した。

図4-2に各抽出器の段数、ミキサおよびセトラの体積を示す。これらの値は実際のWAK再処理プラントの仕様とは異なるが、典型的な再処理プラントの仕様から推察して求めた。特に、ミキサおよびセトラの体積は、表2-1の各ストリームの流量とともに推算した。

図4-3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

の流量は、表2-1からそのまま抜粋するかあるいは推算して求めた。また、各入口ストリームの硝酸濃度は、典型的な再処理プラントの仕様から推察して求めた。BXXのウラナス濃度およびヒドラジン濃度は、あらかじめ設定した同様のフローシート条件でMIXSETによる計算を行ない、1BXおよび1BS抽出器に流入するプルトニウムの量を求め、その3倍程度の量として設定した。BSXのアジ化水素酸濃度は、表2-1の2BWの値を使用した。HAFのウランおよびプルトニウム濃度は、典型的な再処理プラントの仕様から推察して求めた。

以上のフローシートを再処理プロセスフローシート解析システム、COMPAS⁽²⁴⁾上に実現し、3章で説明した計算コードを各抽出器の出口における各成分濃度の計算を行なうために使用した。図4-4にCOMPAS上に実現したモデルプラントのフローシートを示す。図の点線が有機相のストリーム、実線が水相のストリームをそれぞれ表わす。また、各ミキサセトラ抽出器は直方体のアイコンで、そこへの入力は上向き矢印のアイコンで、そこからの出力は下向き矢印のアイコンでそれぞれ示されている。

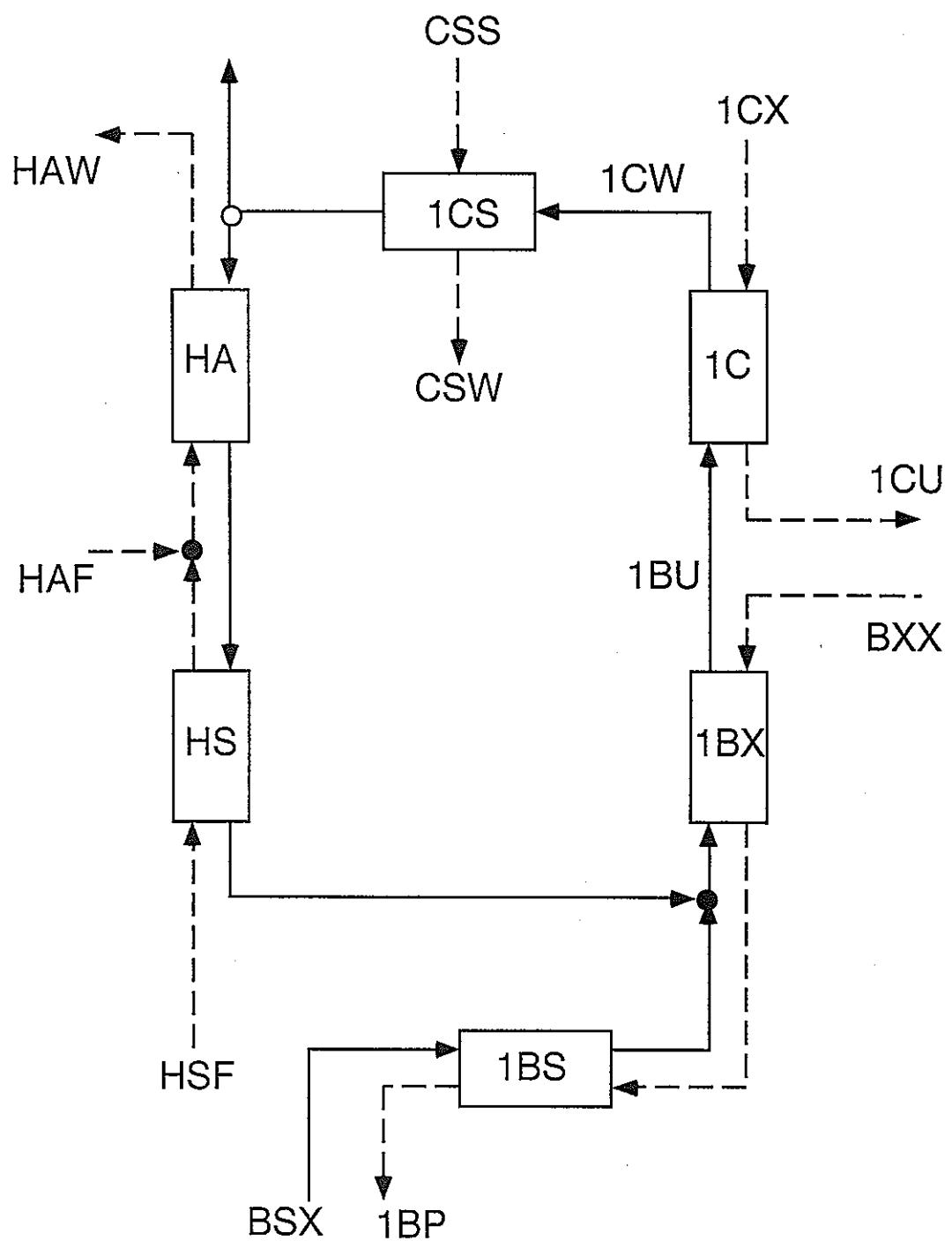


図4-1 モデルプラントのフローシート

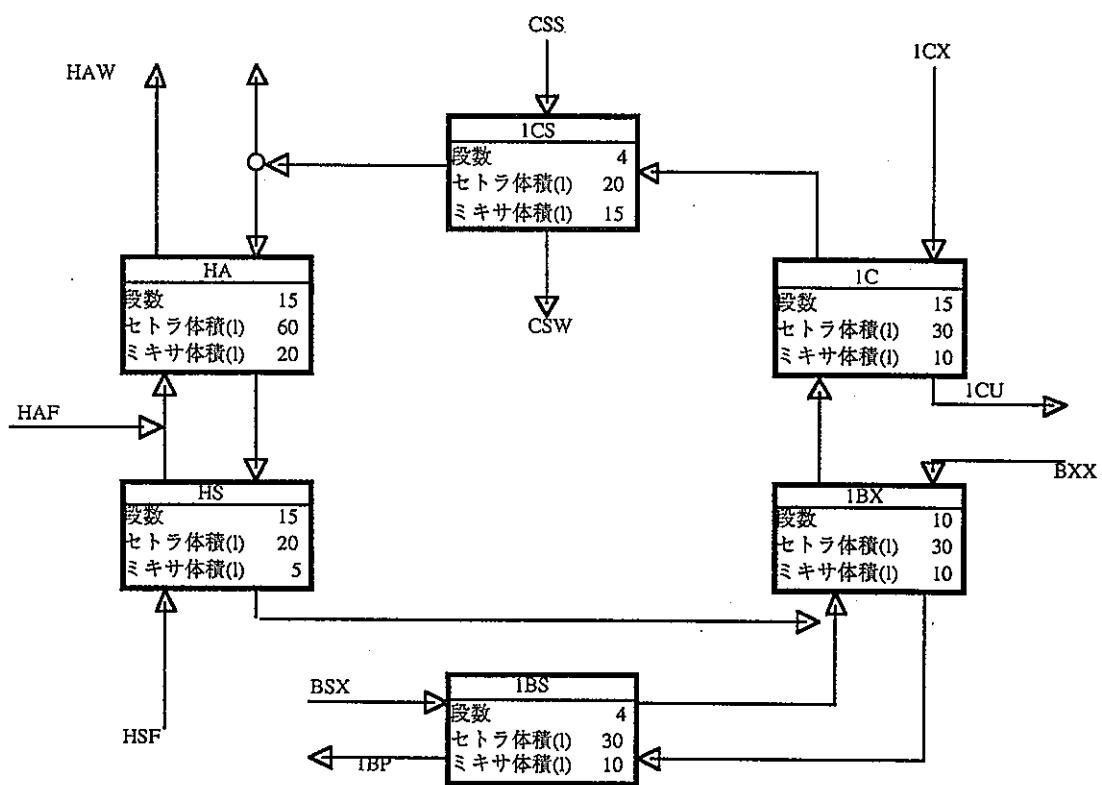


図4-2 抽出器のスペック

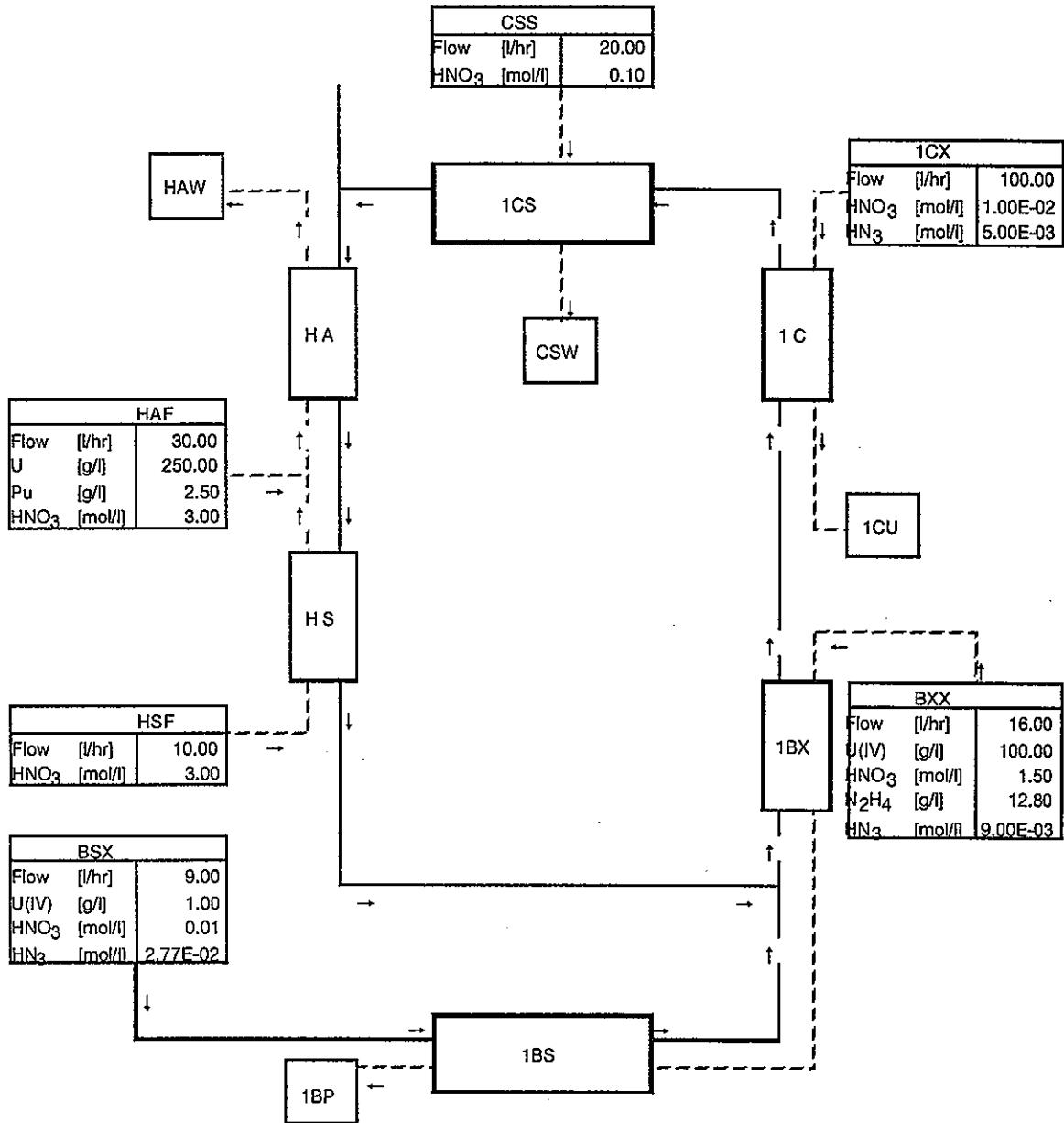


図4-3 入り口濃度の流量の設定

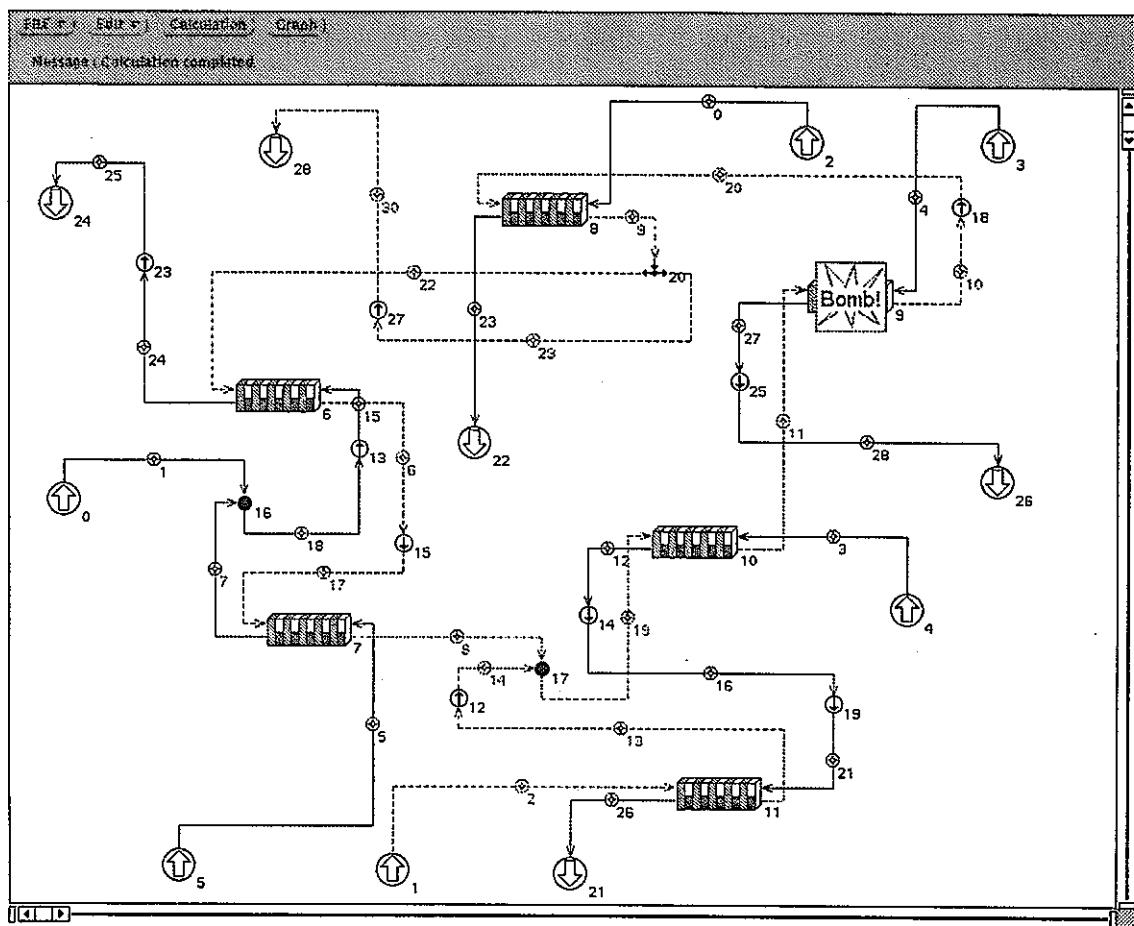


図4-4 COMPAS上に実現したモデルプラントのフローシート

5 結果および考察

表5-1に抽出工程内の各ストリームに存在するアジ化水素酸の濃度およびマスフローについてErte^lらの測定結果とモデルプラントのシミュレーション結果との比較を示す。測定結果およびシミュレーションによる計算結果は、CSW、1BUおよび1CWを除きほぼ一致していることがわかる。また、シミュレーションによる計算結果は、どのストリームにおいても水溶液中におけるアジ化水素酸の爆発限界濃度値の50mmol/lは越えていない。1BUおよび1CWのマスフローの計算値は、測定値に比べて3倍ほど高いが、これは、計算においてアジ化水素酸の消滅反応を考慮していないことが原因として考えられる。2章で述べたように、1CWおよびCSWのアジ化水素酸のマスフローがそれぞれ、920mmol/hおよび300mmol/hであることから、溶媒洗浄工程（1CS）において、アジ化水素酸の洗浄が十分に行われていないことがわかる。計算結果においては、1CWおよびCSWのアジ化水素酸のマスフローが、3834.7mmol/hおよび120.2mmol/hである。これは、計算コードに溶媒洗浄工程に供給される炭酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムとアジ化水素酸との反応が組み込まれていないためである。このように、アジ化水素酸が溶媒洗浄工程において完全に除去されない場合、リサイクルされる抽出溶媒中にアジ化水素酸が含まれることになり、その系内への蓄積の可能性を考えられる。これを防止するためには、リサイクル溶媒中のアジ化水素酸の濃度を常にモニタリングする必要があると考えられる。また、今後、計算コードに炭酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムとアジ化水素酸との反応を組み込むことが必要であろう。

図5-1に各ストリームにおける各成分濃度の計算結果を示す。本図には、表5-1に含まれていないストリーム中のアジ化水素酸濃度も記載されている。計算の結果、アジ

化水素酸の濃度が比較的高いHSPストリームにおいても爆発限界濃度値の50mmol/lは越えていないことがわかる。ただし、HSPストリームは流量が大きいため、そのマスフローも31624mmol/l ($118 \text{ l/h} * 2.68 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) とかなり大きい値を示している。この値は、溶媒洗浄工程においてアジ化水素酸がほとんど除去されないために生じた値であり、実際のプロセス条件では起り得ないものである。また、WAK再処理プロセスの測定結果のように、溶媒洗浄工程においてアジ化水素酸が完全に除去できない場合でも、共除染工程に比較的高濃度 (1.0×10^{-3} 程度) で存在する亜硝酸によって分解されることも考えられ、実際にはさらに低い値であることが予想される。しかしながら、アジ化水素酸のTBPへ分配系数が比較的高いために、このHSPストリームにアジ化水素酸が含まれる可能性も否定できない。そのため、このストリームにおいてもアジ化水素酸濃度のモニタリングが必要であると考えられる。

HAWストリームにも5.49mmol/lのアジ化水素酸が含まれていることがわかる。これも、溶媒洗浄工程において除去されなかったアジ化水素酸が共除染工程で逆抽出されて流出したものである。現実のプロセスでは起り得ない現象であると考えられるが、リサイクル溶媒中のアジ化水素酸濃度のモニタリングによってこれを防ぐことは可能である。

計算の結果、ウランおよびプルトニウム製品へのストリーム (1CUおよび1BP) にもアジ化水素酸が流出していることがわかる。この後のプロセスには蒸発缶も含まれているため、ここでのアジ化水素酸の濃度を知ることは、その後のプロセスを安全に運転するために必要である。そのため、ここでのアジ化水素酸濃度のモニタリングは是非必要である。また、蒸発缶を含めたこれ以後のプロセスについても計算コードの整備を進めることが重要であると考えられる。

以上より、抽出工程のアジ化水素酸による事故防止のために必要なアジ化水素酸濃度測定用のサンプリングポイントは、溶媒洗浄工程出口、共除染工程出口およびウラン、プルトニウム各製品のストリームである。また、一層の安全性を確認するための計算コードの整備が重要であり、特に、溶媒洗浄工程を計算できる評価コードおよび蒸発缶のシミュレーションが可能な計算コードの開発が必要である。

表5-1 各ストリームに存在するアジ化水素酸の濃度およびマスフローの測定結果とモデルプラントのシミュレーション結果との比較

記号	名称	実験			シミュレーション		
		濃度 [mmol/l]	流量 [l/hr]	マスフロー [mmol/h]	濃度 [mmol/l]	流量 [l/hr]	マスフロー [mmol/h]
BXX	Pu還元剤	9.00	10	90.0	9.00	10.0	90.0
1BP	Pu製品	5.80	16	92.8	5.68	15.9	90.0
1CU	U製品	5.80	100	580.0	7.77	103.5	803.7
1CX	U逆抽出液	5.00	100	500.0	5.00	100.0	500.0
CSW	溶媒洗浄残液	15.00	20	300.0	5.98	20.1	120.2
1BU	U製品（有機相）	11.80	100	1180.0	32.59	126.9	4136.9
1CW	U逆抽出廃液（有機相）	9.20	100	920.0	31.08	123.4	3834.7
BSX	Puスクラブ液	27.70	9	249.3	27.70	9.0	249.3

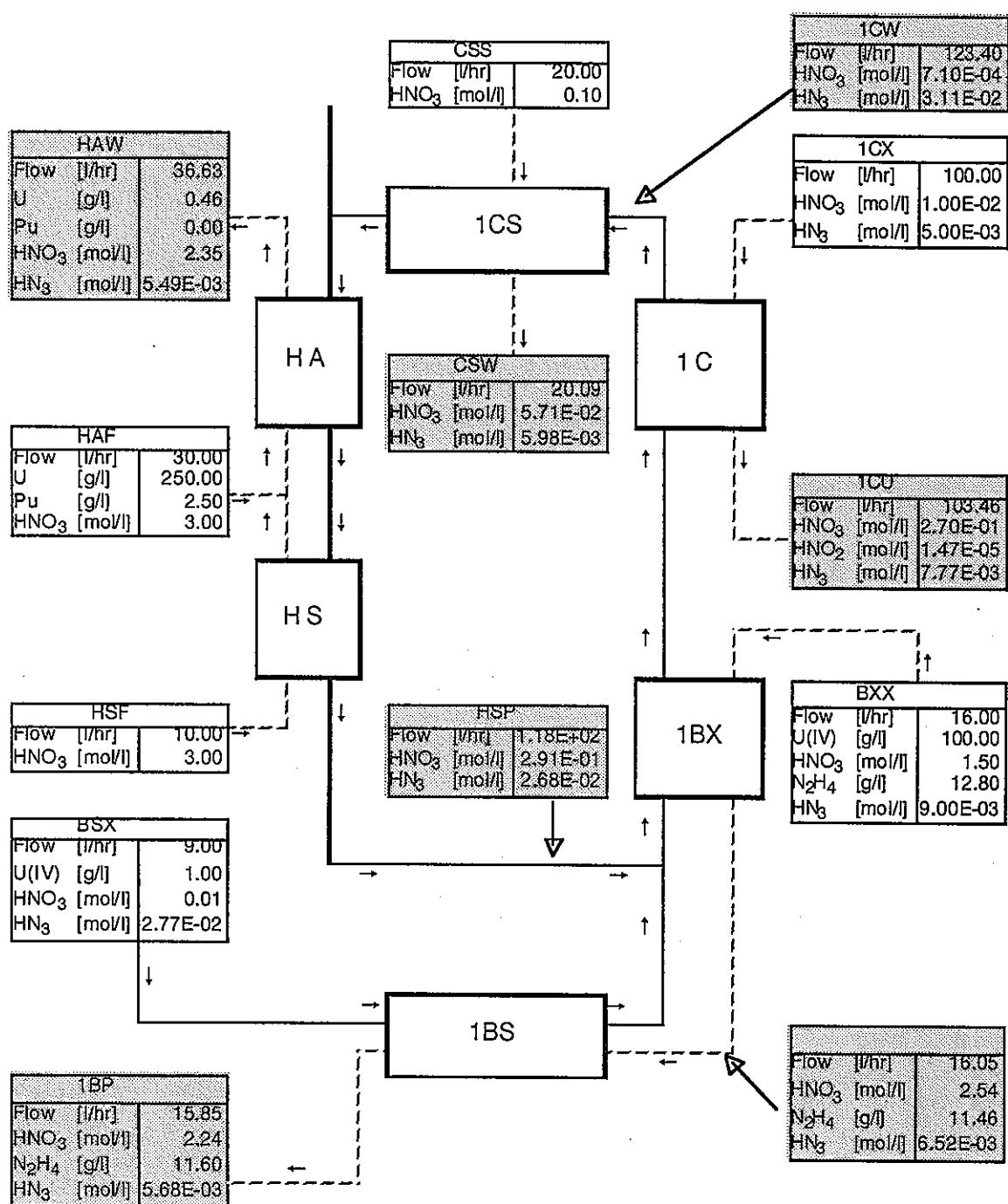


図5-1 各ストリームにおける各成分濃度の計算結果

6 結言

6.1 本研究のまとめ

KfKのWAK再処理プラントをモデルとしたプロセスを設定し、そのプロセスにおけるアジ化水素酸のマスフローについて数値シミュレーションを行った。計算の結果、WAK再処理プラントの試験結果と同様な挙動を確認できた。ただし、抽出溶媒中のアジ化水素酸の蓄積現象の鍵となる溶媒洗浄工程においては、アジ化水素酸の除去について、期待されたほどの効果は得られなかった。これは、計算コードに溶媒洗浄工程で使用される炭酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムとアジ化水素酸との反応が考慮されていないことが原因であり、この反応については、今後とも調査する必要がある。さらに、抽出工程のアジ化水素酸による事故防止のために必要なアジ化水素酸濃度測定用のサンプリングポイントとして、溶媒洗浄工程出口、共除染工程出口およびウラン、プルトニウム各製品のストリームを提案した。

6.2 今後の課題

緒言でも述べたように、プロセス内の微量成分が、何らかの原因で蓄積または濃縮し、これが引き金となり火災・爆発などの事故につながることは、プラント事故のシナリオとして十分考えられる。このような事故は、長期間の運転を経て起こる場合が多く、実験で安全の確認をすることは容易ではない。一方、数値シミュレーションの結果は、安全性を検討するための情報を提供する一つの手段として重要である。しかしながら、このような目的で作成された計算コードはこれまでに開発されておらず、今後、精力的に研究を進めていく必要がある。また、アジ化水素だけでなく、他の微量成分についても、安全性を中心に調査し、これらを総合的に取り扱える計算コー

ドの整備も必要であると考えられる。

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) Dukes, E.K. *et al.*, Formation of Hydrazoic Acid From Hydrazine in Nitric Acid Solutions: *USAEC-REPORT DP-728*(1962).
- 4) Schlea, C.S. *et al.*, Uranium(IV) Nitrate as a Reducing Agent for Plutonium(IV) in the Purex Process: *USAEC-REPORT DP-808*(1963).
- 5) Benedict, M., Pigford, T.H., Levi, H.W., Nuclear Chemical Engineering, (1981), McGraw-Hill.
- 6) 中村昌允、化学プロセスの安全：埼玉大学工学部応用化学科講義資料（未公開資料）(1994).
- 7) 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（限定資料）(1994).
- 8) 権田浩三、岡絢一郎、福田章二、Purexプロセス分配計算コードRevised MIXSET : PNCT 84-79 -26 (1979).
- 9) 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 95-002（限定資料）(1995).
- 10) 本間俊司、吉閑二郎、松本史朗、林直美、武田伸莊、アジ化水素酸のPurexプロセス内挙動に関するプロセスフローシート解析：日本原子力学会1996春の年会（講演予定）(1996).
- 11) Ertel, D., Schmieder, H., Stollenwerk, A.H., The Behavior of Hydrazoic Acid in PUREX Process Solutions under Safety Aspects, *Safety of the Nuclear Fuel Cycle*, Edited by K.Ebert *et al.*(1988), VHC Verlagsgesellschaft, Germany.
- 12) 権田浩三、松田照夫、パルスカラムにおけるPurexプロセス計算コード、

- PULCO : PNCT-841-82-19 (1982).
- 13) Groenier, W.S.: ORNL-4746 (1972).
 - 14) Richardson, G.L. *et al.*, Plutonium Partitioning in the Purex Process with Hydrazine-Stabilized Hydroxylamine Nitrate : HEDL-TME75-31 (1975).
 - 15) Watson, S.B. *et al.*, Modification of the SEPHIS Computer Code for Calculating the Purex Solvent Extraction System : ORNL-TM-5123(1975).
 - 16) Mitchell, A.D.: ORNL-TM-6565(1979).
 - 17) 館盛勝一、EXTRA・M:再処理ピュレックス工程（ミキサセトラ）解析用過渡計算コードシステム : JAERI 1331(1994).
 - 18) Garraway, J. *et al.*, The Technetium-Catalysed Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid, *J.Less-Common Metals*, vol.97, pp.191-203(1984).
 - 19) 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).
 - 20) Zil'berman, B.Ya., Lelyuk, G.A., Mashkin, A.N., Fedorov, Yu.S., Extraction of Hydrazoic Acid by Tributyl Phosphate from Nitric Acid Solutions Containing Uranium, *Radiokhimiya*, vol.31, No.5, pp.53-57(1989).
 - 21) Feinstein, H.I., *Anal.Chim.Acta*, vol.15, No.3, pp.288-291(1956).
 - 22) Sherif, F.G., Awad, A.M., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, vol.19, pp.94-100(1961).
 - 23) Sherif, F.G., Awad, A.M., *Anal.Chim.Acta*, vol.26, No.3, pp.235-241(1962).
 - 24) 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*, vol.32, No.4, pp.357-368(1995).