

PNC EJ1609 98-001

社内資料

分置

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。

01.10.14

[技術情報室]

微量生成物のプロセス内挙動に関する研究 (II)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1998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、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示また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。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33
動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所
技術開発推進部・技術管理室



微量生成物のプロセス内挙動に関する研究 (II)

松本 史朗*、田嶋 靖憲*
古閑 二郎*、宮原 由香理*

要 旨

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

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

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

本報告書は、埼玉大学工学部応用化学科が、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：090D0183

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 伸荘

* 埼玉大学工学部応用化学科

目次

第1章 緒言.....	1
第2章 計算コード.....	2
2.1 計算コードの構成.....	2
2.2 計算モデル.....	3
2.3 アジ化水素酸の生成および消滅反応.....	4
2.4 放射線分解によるアジ化水素酸の生成・消滅反応.....	5
2.5 アジ化水素酸の分配係数.....	6
2.6 計算コードのアルゴリズム.....	7
第3章 計算方法.....	12
第4章 結果と考察.....	18
第5章 結言.....	25
第6章 参考文献.....	26

第1章 緒言

アジ化水素酸は、Purex法再処理プロセスにおいて主としてヒドラジンと亜硝酸との反応により生成する⁽¹⁾。ヒドラジンは、U-Pu分配工程およびPu精製工程においてPu(IV)の還元時に生成する亜硝酸のスキャベンジャーとして使用され、こ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⁾。そのため、このアジ化水素は再処理施設の安全対策として注意を払う必要のある物質の一つとして考えられている。一方、最近、WAK再処理プラントの解体時に、オフガスシステムの配管より大量の硝酸アンモニウムが発見された⁽³⁾。硝酸アンモニウムも、爆発の原料となる極めて危険な物質であることから、この物質の生成、蓄積についても注意を払う必要がある。硝酸アンモニウムはPurex法再処理プロセスに使用する試薬から直接生成するとは考えられず、アジ化水素から間接的に生成したのではないかと推定される。

これまでも、アジ化水素が直接的あるいは間接的に原因となる事故に対する安全対策について考えられてきたが、WAK再処理プラント解体時の報告のように、硝酸アンモニウムも今後新たな注意を払う必要のある物質となってくる可能性もあるため、アジ化水素の再処理プロセス内の挙動を十分把握しておくことがますます必要となってきている。

これまでの研究において、再処理プロセスを安全に運転するためのモニタリングポイントが数箇所指摘されている。そこで本研究では、アジ化水素が主に生成すると考えられているU-Pu分配工程に注目し、実際に操業されているプラントをモデルとした数値シミュレーションを行い、その結果から今後研究を進めるための問題および課題の抽出を行った。

第2章 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⁽⁴⁻⁹⁾、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。

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⁽⁴⁾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。

2.1 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、従来取り扱われてきた成分（U(IV)、U(VI)、Pu(IV)、Pu(III)、HNO₃、HAN、HNO₂およびN₂H₄）の抽出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。

2.2 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、次にアジ化水素酸の分配係数を求め、この分配係数に従い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2-1に、抽出器全体のアジ化水素酸の物質収支を示す。有機相および水相から流入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。以下に抽出器全体へのアジ化水素酸に関する物質収支式を示す。

$$Q_{aq,in}[HN_3]_{aq,in} + Q_{org,in}[HN_3]_{org,in} + \Delta R_{HN_3} = Q_{aq,out}[HN_3]_{aq,out} + Q_{org,out}[HN_3]_{org,out} \quad (2-1)$$

$$D_{HN_3} = [HN_3]_{org,out} / [HN_3]_{aq,out} \quad (2-2)$$

ここに、

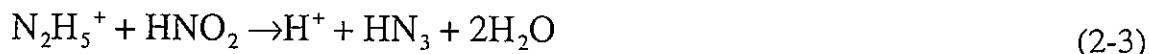
Q	=	体積流量	(l/hr)
[HN ₃]	=	アジ化水素酸の濃度	(mol/l)
ΔR _{HN₃}	=	アジ化水素酸の発生量	(mol/hr)
D _{HN₃}	=	アジ化水素酸の分配係数	(-)

添え字：

in	=	入口
out	=	出口
aq	=	水相
org	=	有機相

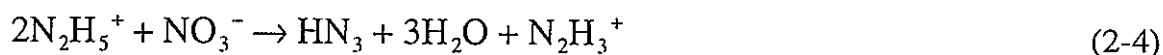
2.3 アジ化水素酸の生成および消滅反応

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、放射線または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⁽¹⁰⁾。

Tc



式(2-3)または式(2-4)で生成したアジ化水素酸の一部は、TBPに抽出され有機相側へ移行する。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。

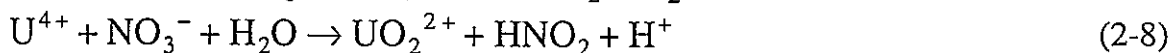
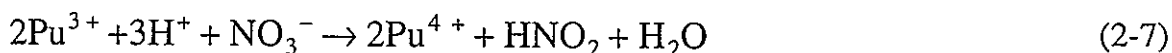


また、放射線またはTcが存在すると式(2-4)で生成した N_2H_3^+ によってアジ化水素酸は、 NH_4^+ および N_2 へと分解する⁽¹¹⁾。

Tc



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(2-3)および式(2-4)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U(IV)の再酸化反応である式(2-7)および式(2-8)によって生じるものである。



式(2-3)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(2-7)および式(2-8)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(2-3)の反応に従い抽出器内に存在する亜硝酸と等モル量のアジ化水素酸が発生することになる。通常のU-Pu分配工程およびPu精製工程の操作条件においては、式(2-7)および式(2-8)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(2-7)および式(2-8)によって生成する亜硝酸はすべて式(2-3)の反応に消費されると考えられる。よって、アジ化水素酸の発生量は、ヒドラジンの減少量より算出できる。

2.4 放射線分解によるアジ化水素酸の生成・消滅反応

B.Ya.Zilbermanらの報告⁽¹²⁾によると、アジ化水素酸はヒドラジン溶液の放射線分解によっても生成する。

ヒドラジン溶液の放射線分解によるアジ化水素酸の生成量のグラフを図2-2に示す。図中の1、2、3、4はそれぞれ、ヒドラジン、アジ化水素酸、 $N_2H_3^+$ 、窒素の増加および減少を表わす。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伴ってアジ化水素酸の濃度ははじめ増加している。そして、Rが約 0.60×10^{22} eV/mlのとき、アジ化水素酸の濃度は最大値を示し、その後減少していく。これは、放射線分解によって生成したアジ化水素酸が一部 $N_2H_3^+$ と反応して NH_4^+ と N_2 になるためである。この消滅反応により、 $R=2.00 \times 10^{22}$ eV/mlのとき、放射線によるアジ化水素酸の濃度はほぼ0となる。

以上により、本コードにおけ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は以下の手順で求めることにする。

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

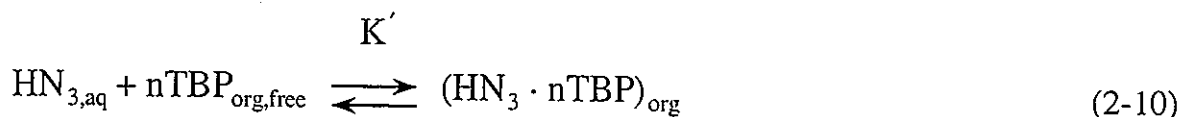
$$g = -0.359[\text{radio}]^5 + 2.0748[\text{radio}]^4 \\ - 4.0744[\text{radio}]^3 + 2.07251[\text{radio}]^2 \\ + 0.0041[\text{radio}] + 0.00 \quad (2-9)$$

ここで、[radio]は、放射線量Rを、gは放射線によってアジ化水素酸が生成する割合を示す。前説の2.3より、ヒドラジンの減少量をアジ化水素酸の生成量としているため、1のグラフの減少量より、アジ化水素酸の生成量を決定することができるが、ここでは、図2-2のグラフ中の2の式を用いた。それは、1のグラフを用いると、アジ化水素酸も生成反応しか考慮していないことになるが、2のグラフでは、アジ化水素酸の生成・消滅反応両方とも考慮されているためである。式(2-9)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に掛けることにより、放射線分解によるアジ化水素酸の生成量が求められる。ここで生成するアジ化水素酸の同量をヒドラジンから差し引いた値を、次のミキサセトラへ流入する。

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

2.5 アジ化水素酸の分配係数

アジ化水素酸のTBPとの分配平衡式は、一般的に、



と表現できる。この反応のみかけの平衡定数は、

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

また、アジ化水素酸の分配係数 D_{HN_3} は、

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

であるから、式(2-10)および式(2-11)より、アジ化水素酸の分配係数は、みかけの平衡定数 K' およびフリーTBP濃度によって次式のように表現できる。

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

みかけの平衡定数および反応次数 n は、Kelmersら⁽¹⁰⁾およびZil'bermanら⁽¹³⁾により報告されている。

Kelmersらの報告では、みかけの平衡定数は、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、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、Zil'berman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、みかけの反応定数を算出している⁽¹¹⁾。それによると、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2-3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。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。また、実際のプロセス溶液におけるアジ化水素酸の抽出においては、硝酸アンモニウムによる塩析効果があるが、これは、アジ化水素酸よりもむしろ硝酸に対してよく働いていることが図2-4よりわかる。さらに、アジ化水素酸への硝酸ウラニルの影響があるが⁽¹⁴⁻¹⁶⁾、著者らは無視しても差し支えない

と結論している。

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2-4から水相中の硝酸濃度に応じた活量係数を求める。

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

ここに、 $\tilde{K}_{\text{HN}_3} / \bar{K}_{\text{HN}_3}$ は活量係数、 $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$ は水相中の硝酸濃度である。これに、Zil'bermanらが求めた真の平衡定数(9.0 Vmol)をかけてみかけの平衡定数を求め、次にフリーTBP濃度を次式で求める。

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

ここに、 $[\text{TBP}]_0$ は有機相中の全TBP濃度(30%TBPにおいては約1mol/l)、 $[\text{M}]_{\text{org}}$ 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。たとえば、Mが HNO_3 の場合 $n_M=1$ 、Mが $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の場合 $n_M=2$ となる。また、 Σ は、有機相中の抽出成分すべての和を意味する。最後に、図2-4で求めたみかけの平衡定数および式(2-15)で求めたフリーTBP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。

2.6 計算コードのアルゴリズム

図2-5に本コードの計算アルゴリズムを示す。まず、抽出器の入口における各成分濃度および流量、さらに抽出器段数、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ィールを計算する。MIXSETの計算結果は、所定のファイルに出力される。MIXSETの出力ファイルには、水相中の硝酸濃度、式(2-3)で消費されるヒドラジンの量および式(2-7)および式(2-8)で生成される亜硝酸の量が出力される。そこからアジ化水素酸の生成量を算出し、連立方程式(2-1)および(2-2)を解く。この時、アジ化水素酸の分配係数は式(2-13)、式(2-14)および式(2-15)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、 $[\text{HN}_3]_{\text{org,out}}$ および $[\text{HN}_3]_{\text{aq,out}}$ が計算される。

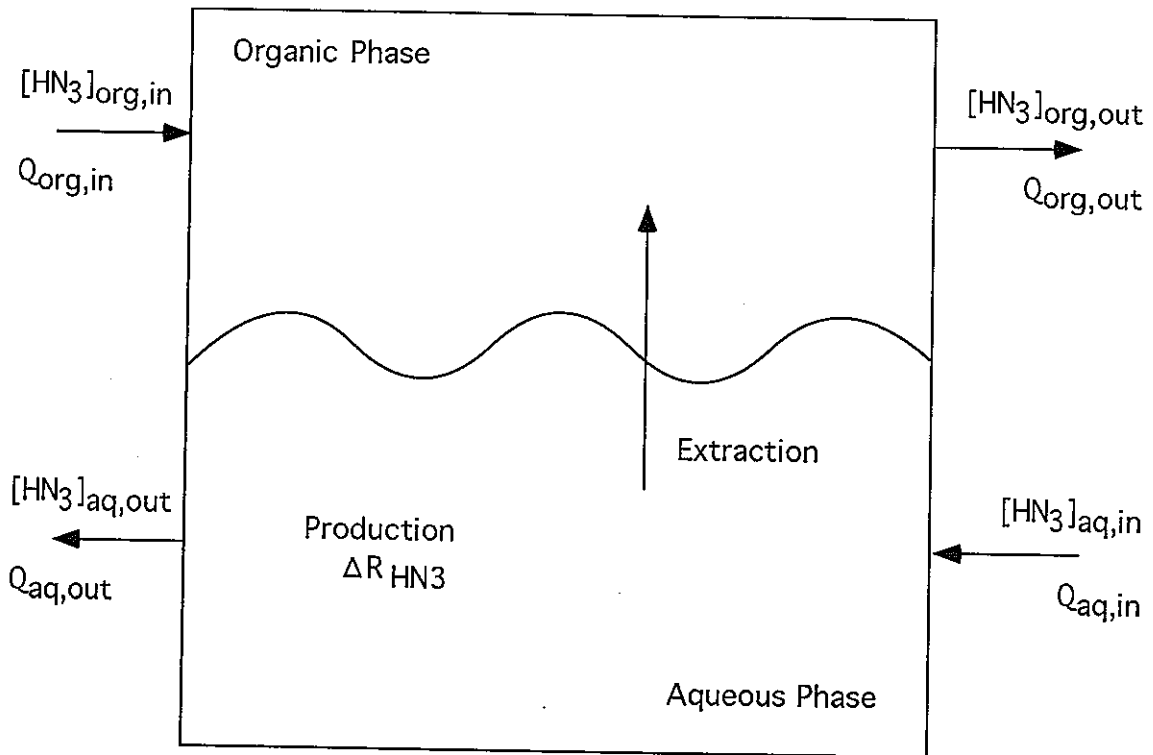
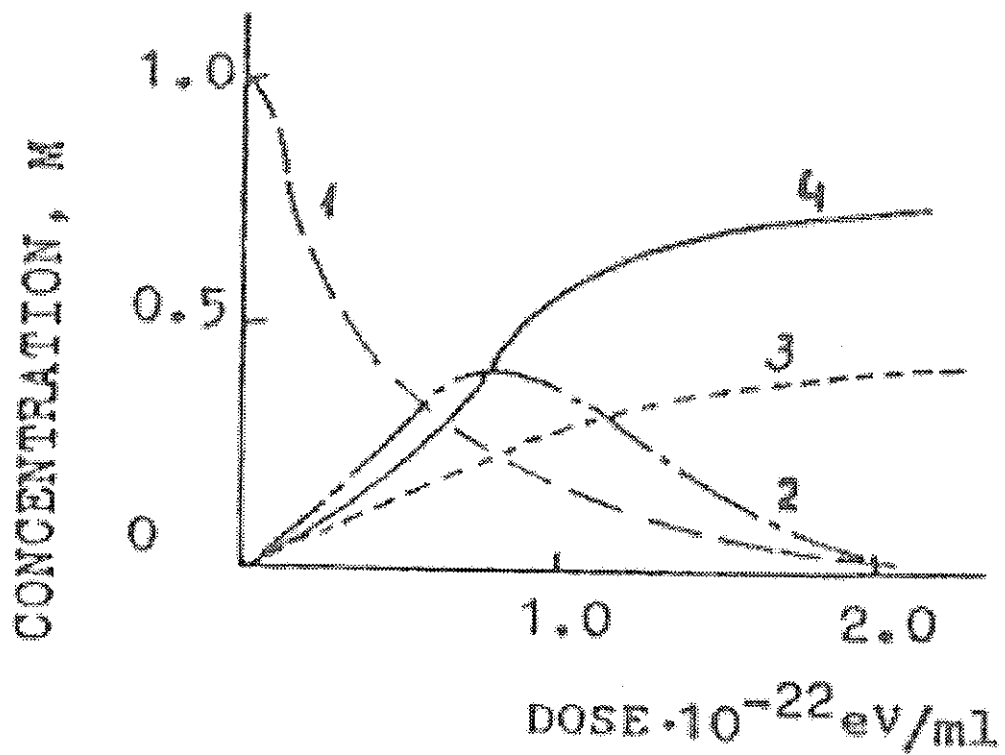


図2-1 アジ化水素酸の物質収支



- 1 ヒドラジン
- 2 アジ化水素酸
- 3 $N_2H_3^+$
- 4 窒素

図2-2 ヒドラジン溶液からの放射線によるアジ化水素酸の生成

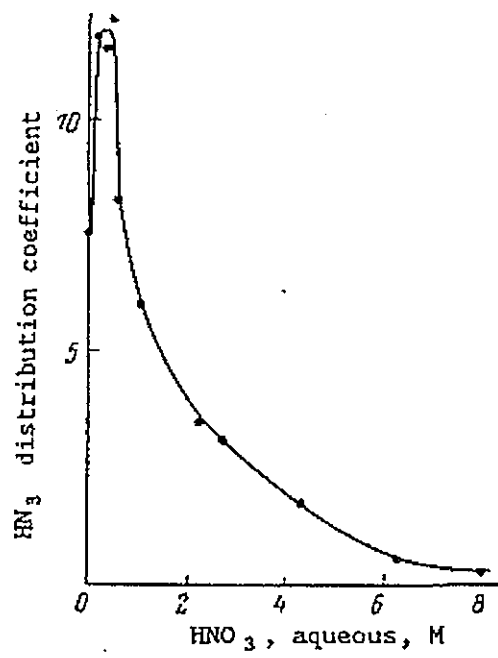


図2-3 アジ化水素酸の分配係数と水相の硝酸濃度との関係

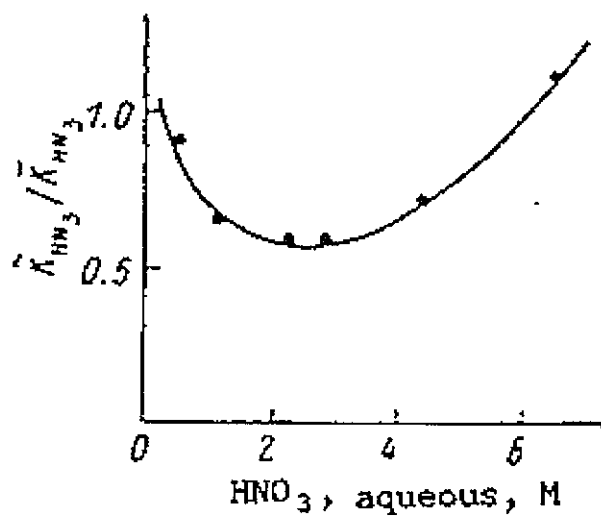


図2-4 水相中の硝酸濃度に対するアジ化水素酸の活量係数の変化

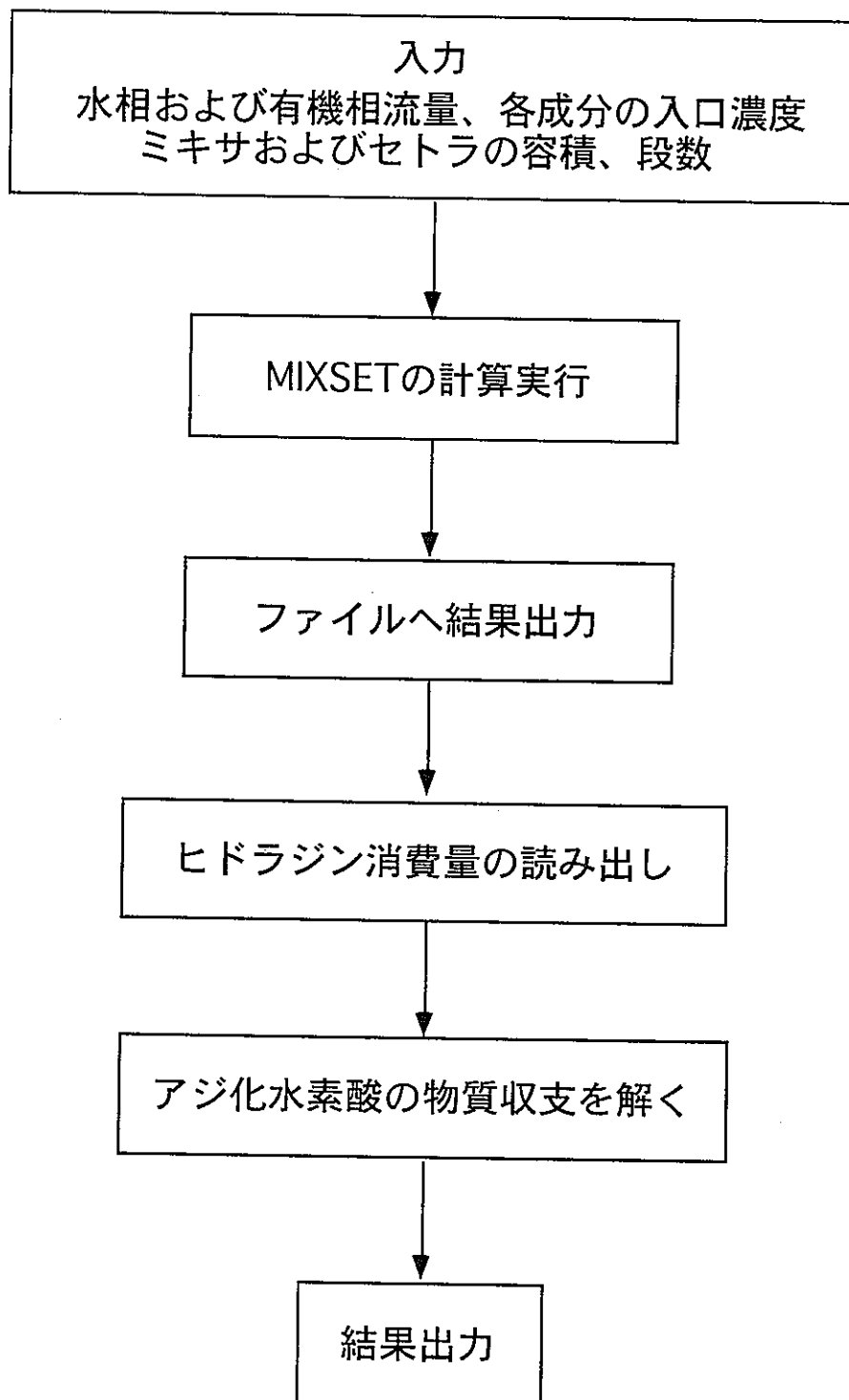


図2-5 計算プログラムのアルゴリズム

第3章 計算方法

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

図3-2に各抽出器の段数、ミキサおよびセトラの体積を示す。これらの値は、典型的な再処理プラントの仕様から推察して求めた。

図3-3、図3-4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および各成分の濃度は、典型的な再処理プラントの仕様から推察して2通り設定した。

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⁽¹⁷⁾上に実装した。図3-5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を、実線が水相のストリームを表す。また、各ミキサセトラ抽出器は長方形のアイコンで、そこへの入力には上向きの矢印のアイコンで、そこからの出力は下向きのアイコンでそれぞれ示されている。

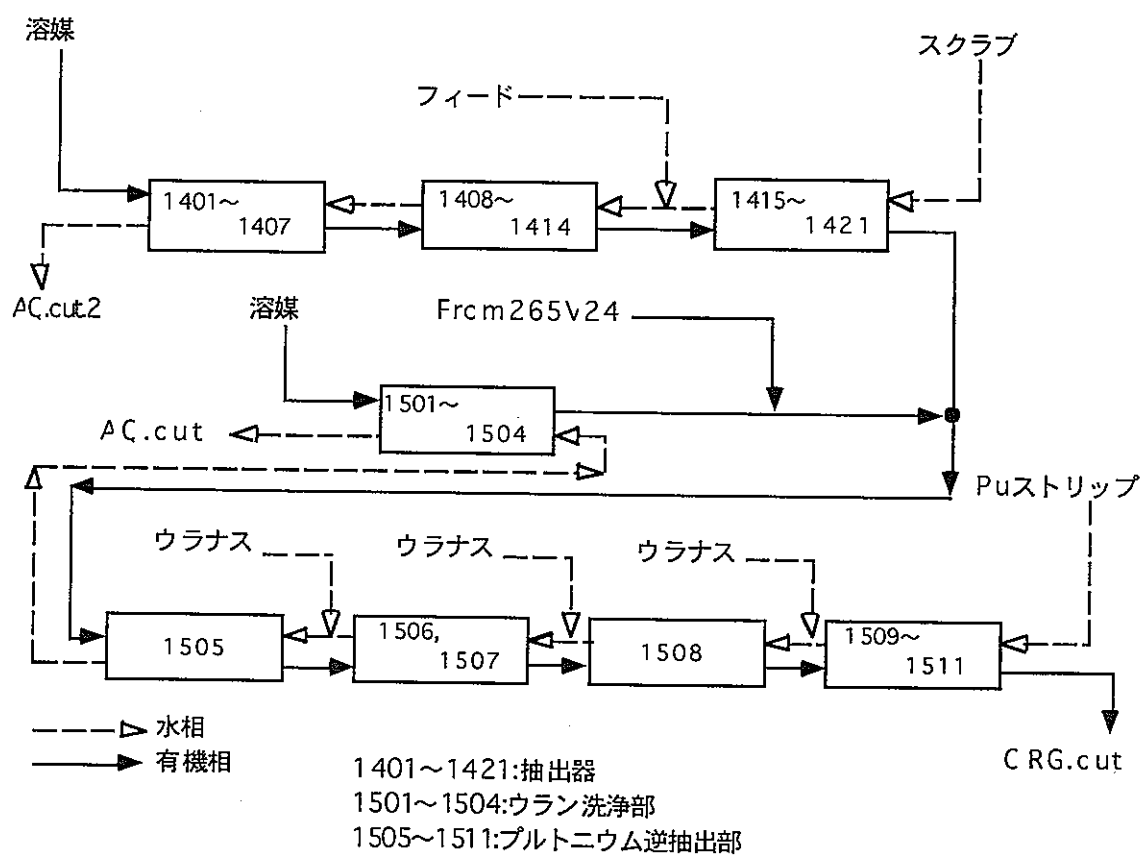


図3-1 モデルプラントのフローシート

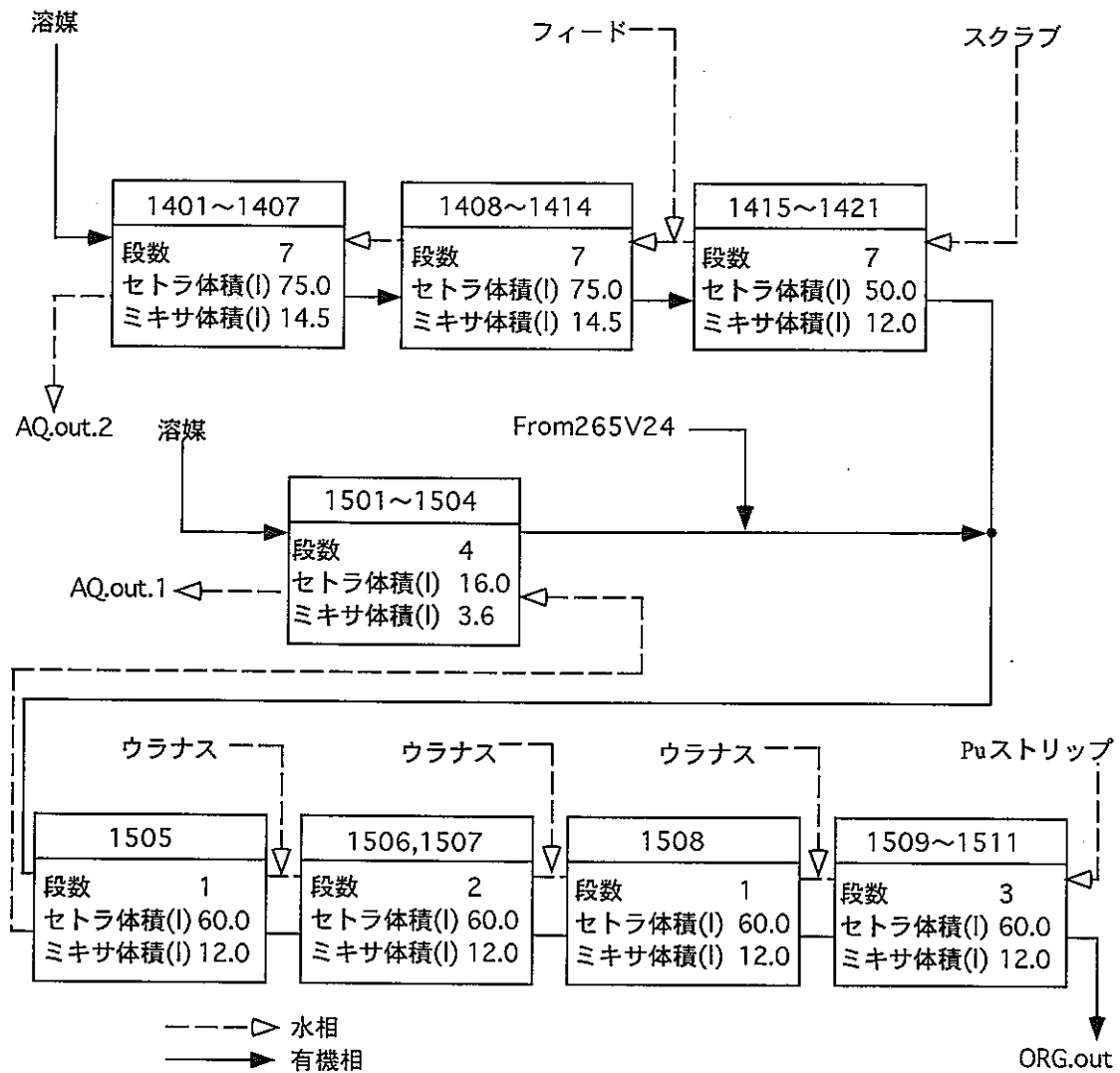


図3-2 抽出器のスペック

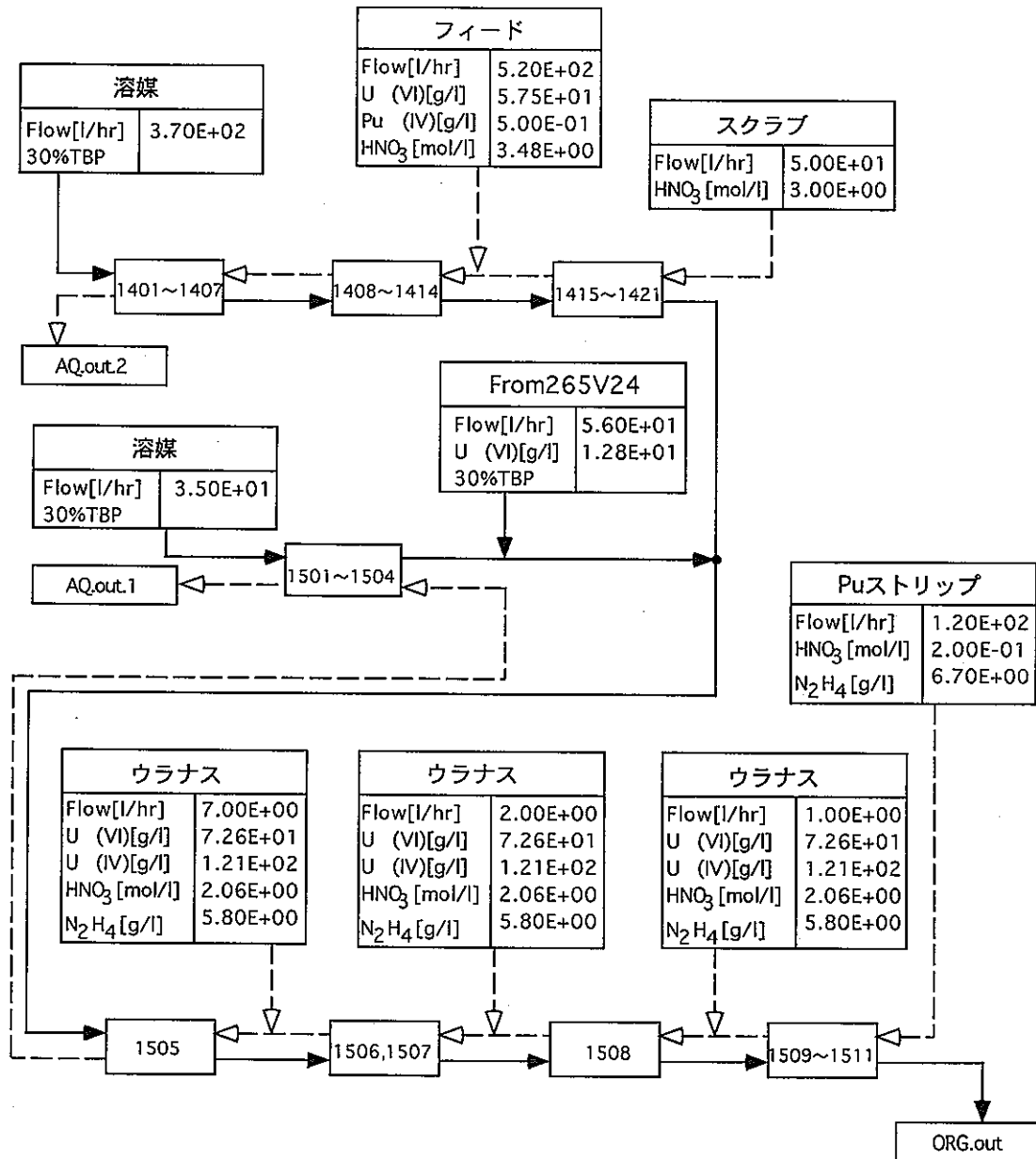


図3-3 入口濃度の流量の設定 (その1)

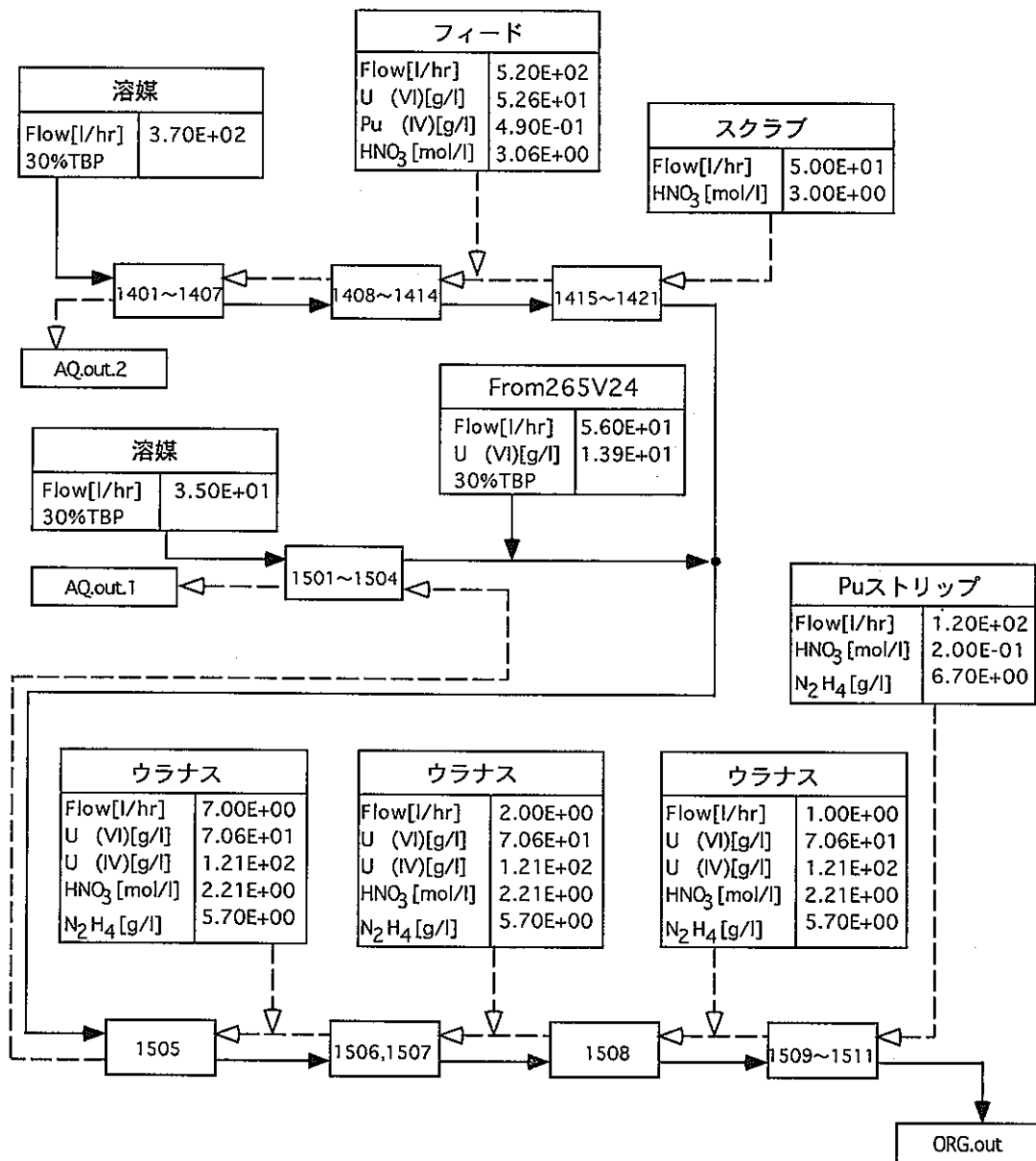


図3-4 入口濃度の流量の設定 (その2)

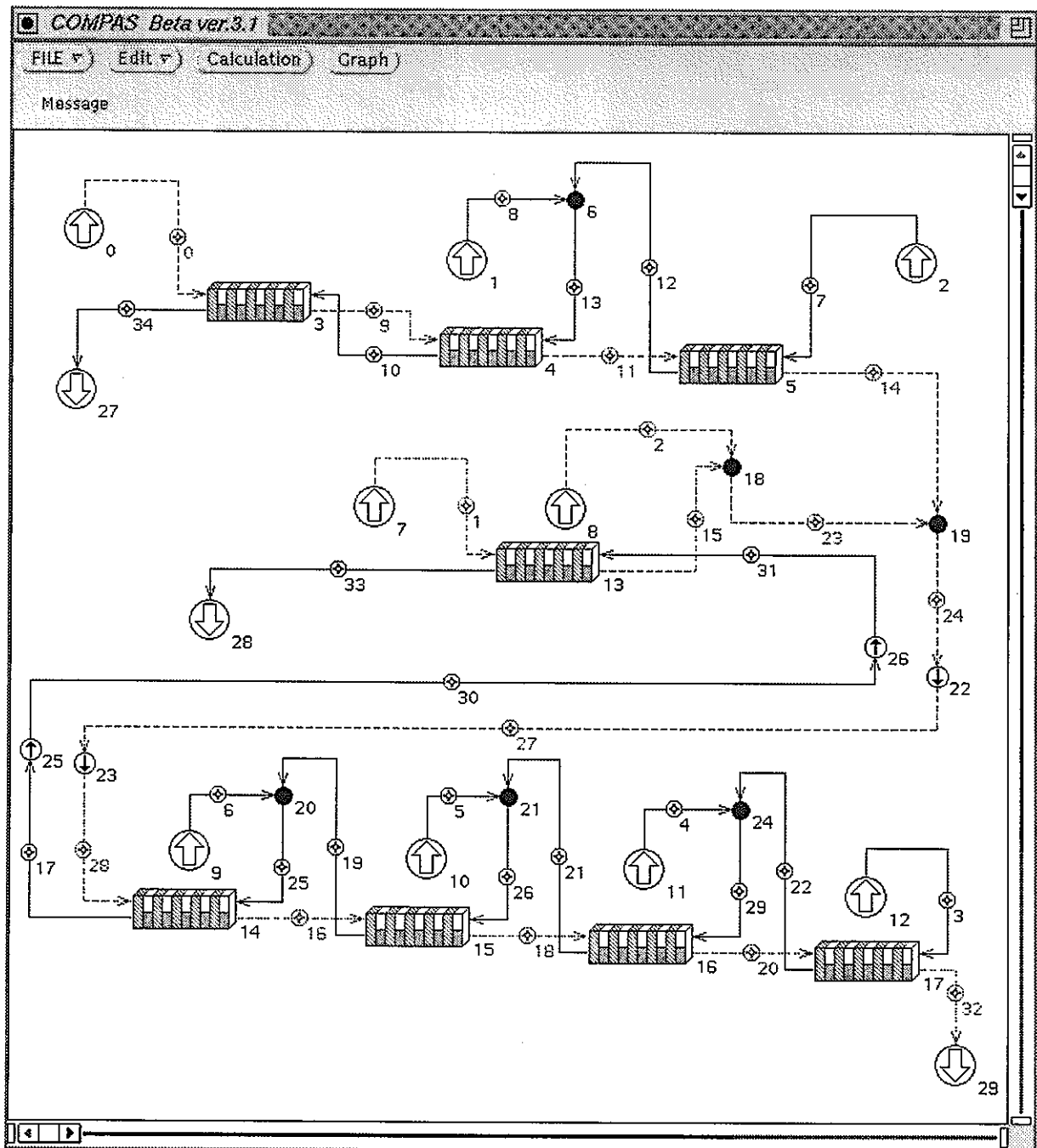


図3-5 COMPAS上に実装したモデルプラントのフローシート

第4章 結果と考察

対象としたモデルプラントのウラン洗浄廃液出口（水相）におけるアジ化水素酸の放射線量による濃度変化を図4-1、図4-2に示す。また、ウラン洗浄廃液出口（水相）におけるアジ化水素酸の濃度およびモデルプラントにおける実験結果との比較を表4-1に示す。この時、計算値の放射線量Rは、アジ化水素酸の濃度が最大値をとるR=0.60のときの値を用いた。また、アジ化水素酸の各ストリームにおける計算結果を表4-2、表4-3に示す。

図4-1、図4-2では、 $R>2.00$ におけるアジ化水素酸の出口濃度を示していない。これは、 $R>2.00$ において、アジ化水素酸は共存する $N_2H_3^+$ によってすべて分解され、放射線分解によるアジ化水素酸の生成はほとんどなくなると報告⁽¹²⁾されているためである。よって、 $R>2.00$ におけるアジ化水素酸の出口濃度は、 $R=0.00$ （放射線分解によるアジ化水素酸の生成がないと仮定した場合）のときの濃度とみなしてよいであろう。このことをふまえて、図4-1でのアジ化水素酸の濃度の最大値（ $R=0.60$ のとき）に着目すると、その値はすべて 3.07mmol/l 以下となっており、アジ化水素酸の爆発限界濃度である 50mmol/l を下回っている。同様に図4-2においても $R=0.60$ のとき 2.68mmol/l である。そのため、放射線分解によるアジ化水素酸の生成を考慮した場合でも安全基準を満たしているといえる。

次に、表4-1に着目するとウラン洗浄廃液出口でのアジ化水素酸の濃度は、実験値がその1で 4.18mmol/l 、その2で 6.04mmol/l 、これに対して計算値は 3.07mmol/l 、 2.68mmol/l と計算値の方が低い濃度である。この実験結果と計算結果の違いの原因の一つとして、シミュレーションによる結果は、定常状態のものであるため、アジ化水素酸がU-Pu分配工程に蓄積する可能性を予想することができないことが考えられる。また、本研究で用いた計算コードでは、抽出器の段数と流量が適切な関係にないと、計算過程で不安定な状態に陥ることがある。これも原因の一つと考えられる。

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

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

Tc



硝酸アンモニウムは密閉容器中で強熱、または、他の爆発物によって誘発される

と急激な分解反応を起こし爆発するため大変危険である。そのため、アジ化水素酸だけでなく、Tcや硝酸など他の成分との反応についても計算可能なシミュレーションコードの開発が必要である。

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

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

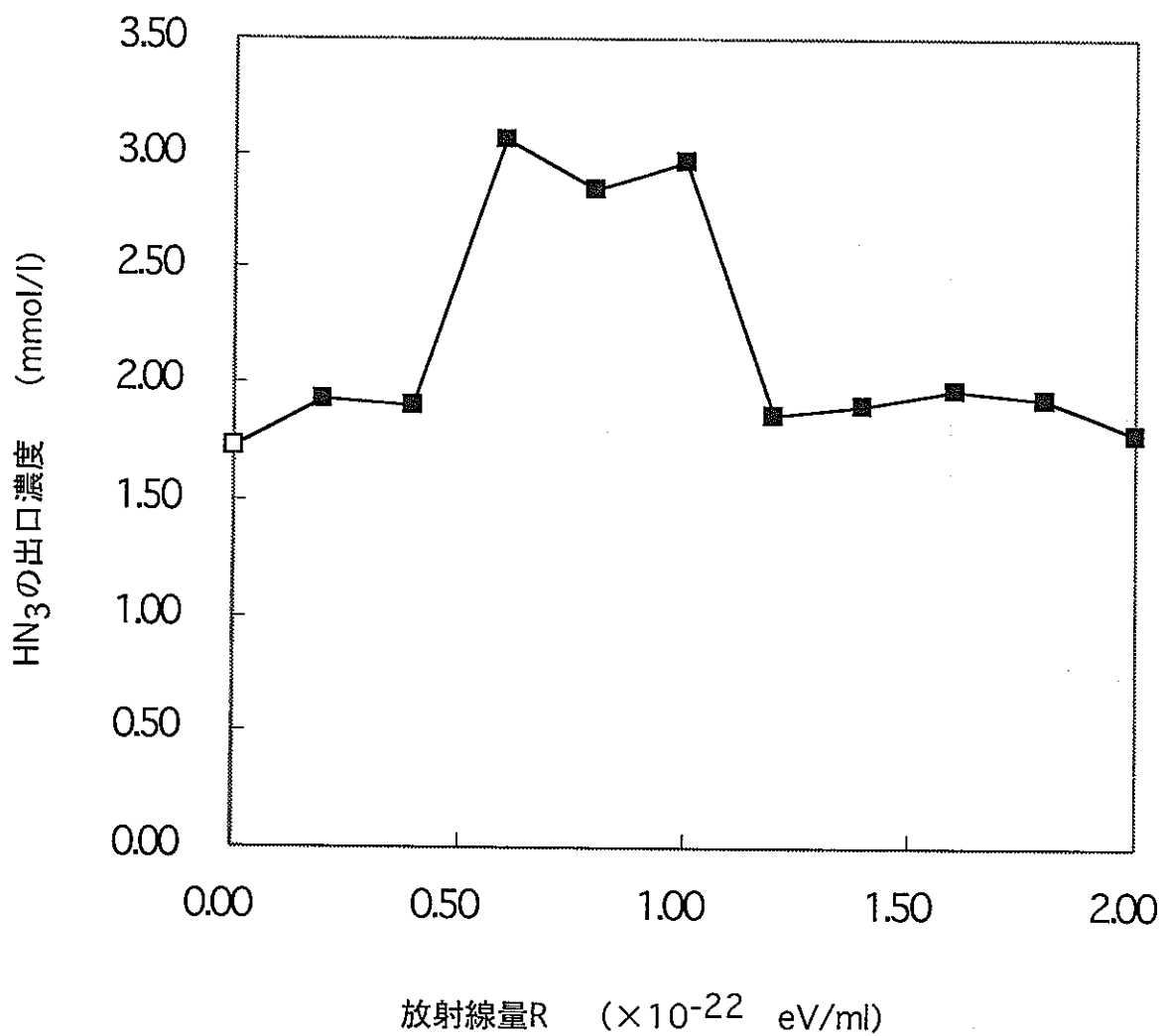


図4-1 U洗浄廃液出口（水相）におけるアジ化水素酸の濃度（その1）

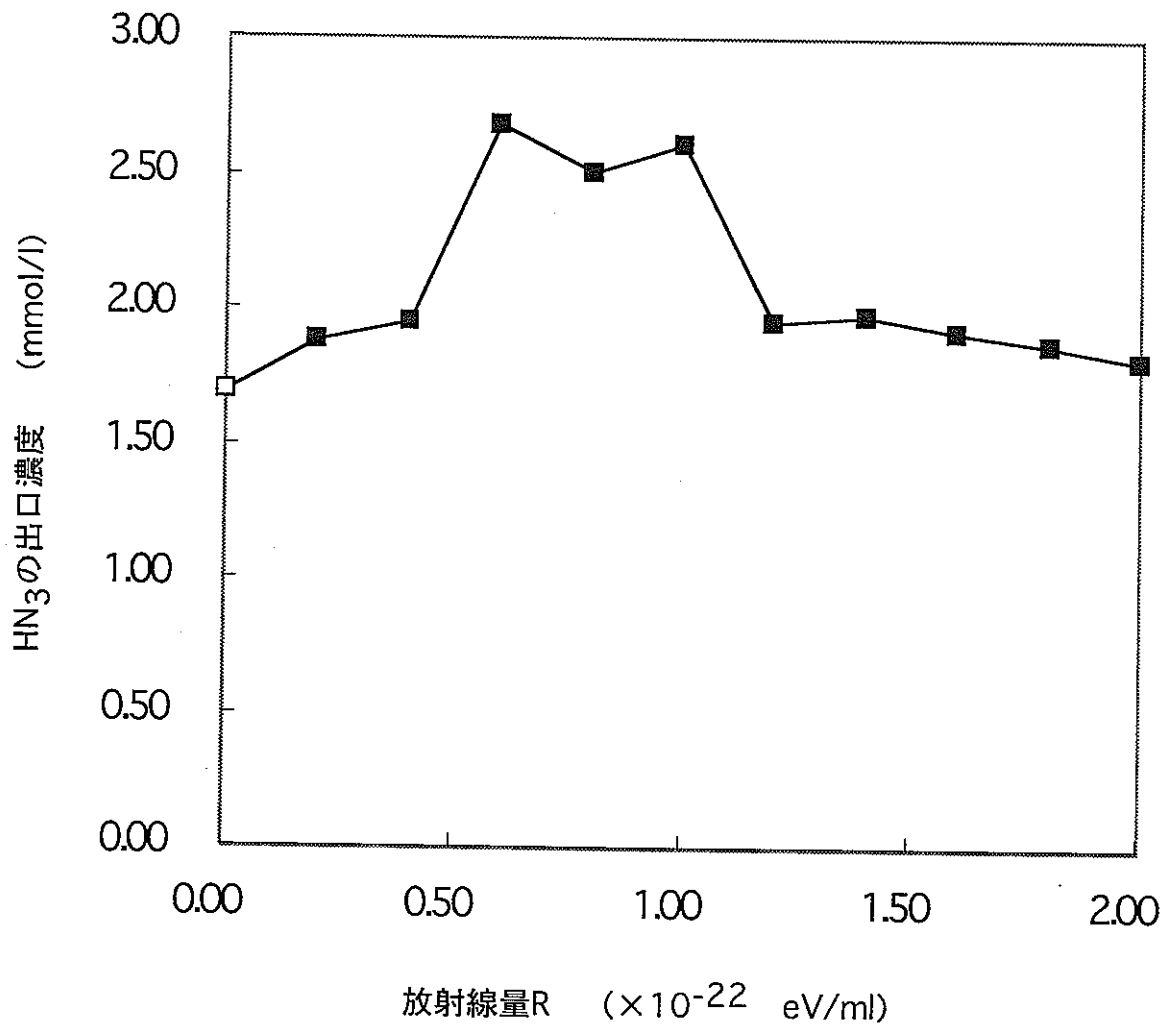


図4-2 U洗浄廃液出口（水相）におけるアジ化水素酸の濃度（その2）

表4-1 アジ化水素酸の濃度についての計算結果と
モデルプラントにおける実験値との比較

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

表4-2 アジ化水素酸の各ストリームにおける計算結果（その1）

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

表43 アジ化水素酸の各ストリームにおける計算結果（その2）

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

第5章 結言

本研究において、U-Pu分配工程において放射線分解を考慮したウラン洗浄廃液出口でのアジ化水素酸の濃度の最大値を算出できた。

しかし、この計算結果は、定常状態を示したものであるため、時間変化に伴うアジ化水素酸の蓄積の可能性については考察できなかった。それゆえ、時間変化に伴うアジ化水素酸の蓄積現象を計算できる計算コードを開発する必要がある。また、抽出器の段数が極端に小さい場合においても安定した計算結果が得られる新たな計算コードの開発が望まれる。さらに、アジ化水素酸の分解反応により生じた生成物と硝酸などの他成分との反応、および蒸発缶におけるアジ化水素酸の濃縮についても計算可能なシミュレーションコードの整備を進める必要がある。

新たに、硝酸アンモニウムの生成について調査し、アジ化水素酸と同様、Purex法再処理プロセスにおける安全性の確認が課題である。

第6章 参考文献

- 1) Perrott, J.R., Stedman, G., Uysal, N., Kinetic and Product Study of the Reaction between Nitrous Acid and Hydrazine, *J.Chem.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Revise MIXSET: PNCT 84-79-26 (1979).
- 5) 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).
- 6) Groenier, W.S.: ORNL-4746 (1972).
- 7) Richardson, G.L. et al., Plutonium Partitioning in the Purex Process with Hydrazine-Stabilized Hydroxylamine Nitrate: HEDL-TME75-31 (1975).
- 8) Watson, S.B. et al., Modification of the SEPHIS Computer Code for Calculating the Purex Solvent Extraction System: ORNL-TM-5123 (1975).
- 9) Mitchell, A.D.: ORNL-TM-6565 (1979).
- 10) 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).
- 11) Garraway, J. et al., The Technetium-Catalysed Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid, *J.Less-Common Metals*, vol.97, pp.191-203 (1984).
- 12) B. Ya. Zilberman, et al., "The behavior of decomposition products of hydrazine in Purex process" International Solvent Extraction Conference; Kyoto p759 (1992).
- 13) 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).
- 14) Feinstein, H.I., *Anal.Chim.Acta*, vol.15, No.3, pp.288-291 (1956).
- 15) Sherif, F.G., Awad, A.M., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, vol.19, pp.94-100 (1961).
- 16) Sherif, F.G., Awad, A.M., *Anal.Chim.Acta*, vol.26, No.3, pp.235-241 (1962).
- 17) 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).