

博士論文

廃棄物対策の策定に向けた福島第一
発電所における Cs 移行挙動に係る研究

Study on Cs transport behavior
in the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station
for constructing the waste management plan

東京都市大学大学院総合理工学研究科

共同原子力専攻

1891505 宮原 直哉

要旨

福島第一原子力発電所（1F）の廃炉においては、原子炉建屋の解体等に伴い、大量の放射性廃棄物が発生する。そのため、これらの解体廃棄物を、内包される放射性物質の量や汚染形態に応じて安全かつ合理的に管理し、適切な処理・処分（除染、放射能レベルによる廃棄物の区分、保管等）を施すための廃棄物処理対策が必要である。廃棄物処理計画の策定にあたっては、1F 内各所におけるセシウム（Cs）等の核分裂生成物（FP）の分布や性状を考慮する必要がある。そのためには、シビアアクシデント（SA）解析コード等を用いた解析により、SA 時における短期的な FP 挙動（どのような放出・移行過程を経て、付着に至ったのか）及び長期的な FP 挙動（建屋滞留水中 Cs のコンクリート内への浸透等）を正確に評価する必要がある。本研究では、SA 時の FP 挙動評価の精度向上を通じて 1F 廃炉における廃棄物対策に資するため、長半減期核種であり、1F 内の主要汚染源である Cs に着目し、SA 時の挙動のうち特に不確実さが大きい原子炉冷却系内の化学挙動及びコンクリート内への浸透挙動の評価手法高度化のためのデータベースや解析手法の構築、移行挙動再現実験を実施した。

SA 時の炉内各所における FP の移行挙動及び性状評価においては、その支配要因となる化学形態を正確に取り扱う必要がある。近年の研究において、Cs は、CsI、CsOH の他、CsBO₂ や Cs₂MoO₄ の形態を取ることが示されている。また、原子炉冷却系（約 1000 K）の温度領域では化学平衡到達までに長時間を要し、化学平衡に到達する前に低温部に移行することが考えられるため、化学平衡論ではなく化学反応速度論を考慮した化学形態の評価が必要であるが、そのために必要な化学反応速度定数のデータは十分ではない。そこで本研究では、Cs の化学形態を正確に評価するために必要な、気相中の Cs-I-B-Mo-O-H 系化学反応速度定数のデータベースを第一原理計算に基づく遷移状態解析（理論計算により系全体のエネルギーを計算し、最適な反応経路（分子軌道）を解析する手法）を用いて構築した。試解析の結果、原子炉冷却系の温度条件（約 1000 K）において Cs-I-B-Mo-O-H 系の主要化学種である CsBO₂ や Cs₂MoO₄ の存在量の変化は緩やかであり速度論的な取り扱いが必要であること、熱力学平衡計算との平衡組成の比較により、Cs-I-B-Mo-O-H 系の FP 化学挙動評価への適用性を確認した。

また、原子炉冷却系内の Cs 移行挙動を実験的に把握すると共に、構築したデータベースの一部を検証するための基礎データを取得するため、水蒸気雰囲気での CsI の移行挙動再現実験を実施した。その結果、CsI と水蒸気の気相中での化学反応の他、壁面に沈着した

CsI がステンレス鋼と反応して Cs_2CrO_4 を生じること及びエアロゾル状 CsI と水蒸気との化学反応によってガス状ヨウ素が生成することが確認され、FP 化学データベース検証のための有用なデータが得られた。

1F 内における Cs の長期的な挙動としては、建屋滞留水中の Cs のコンクリート内への浸透挙動に着目した。Cs の浸透深さ等の汚染形態を予測する方法として、1F 実サンプルの分析が考えられるが、骨材のランダムな分布等のコンクリートの複雑な性状に影響されるため、膨大な数のサンプル分析が必要となる。そこで本研究では、様々な性状のコンクリートに対する Cs 浸透挙動を解析的に評価可能にすることを目的として、3次元の Cs 浸透解析手法の開発を実施した。本解析手法においては、コンクリート内の Cs の物質移動として拡散のみを考慮し、境界条件としてコンクリート表面と Cs 含有水溶液との分配平衡を仮定した。本解析手法の適用性を検討するため、CsI 水溶液中にコンクリートサンプルを浸漬し、水溶液中の Cs 濃度の時間変化を測定した結果を、解析結果と比較した結果、コンクリート内への Cs の浸透により Cs 濃度が徐々に低下する傾向を概ね再現した。このことから、本解析手法がコンクリートへの Cs 浸透に対して適用可能であることが示唆された。一方で、骨材の分布に起因すると考えられる実験結果のバラつきが大きく、より Cs 浸透挙動の評価精度を向上させるためには、コンクリートを多成分系で模擬する必要があると考えられる。

本研究において構築した Cs-I-B-Mo-O-H 系化学反応速度定数のデータベース及び CsI 移行挙動再現実験で得られた知見により、Cs-I-B-Mo-O-H 系の化学反応速度論の影響や、CsI と壁面との化学反応等を考慮した 1F 事故解析が可能となった。これは結果として、炉心から放出された Cs がどのように炉内を移行し、壁面等に付着するに至ったかをより正確に評価することに繋がるものである。また、コンクリート内への Cs 浸透挙動の解析手法を開発したことにより、1F 建屋内に存在する様々な性状のコンクリートを対象として、Cs の浸透深さなどを評価することが可能となった。これらの研究成果は、実験データとの比較等による更なる検証を要するものの、1F 内に存在する Cs の分布や物理化学性状を把握するための有用な情報を与えるものであり、発生する廃棄物の種類や内包する放射能の正確な予測に基づく一時保管場所や処分場の確保、切断等による減容設備の安全設計検討（セルの負圧管理、HEPA フィルタ等の切断時のダスト飛散対策）、また、浸透汚染に対する廃棄物量低減のためのはつり深さやその方法の検討などの廃棄物対策の策定に資するものと考えられる。

ABSTRACT

For the waste management in the decommissioning of the Fukushima-Daiichi Nuclear Power Station (1F), its appropriate treatment based on the accurate information of the inventory and the contamination aspect is of importance. Thus, distribution and chemical/physical states of Fission Products (FPs) such as Cesium (Cs) in the 1F should be considered in constructing the waste management plan. This information could be obtained from the evaluation of both the short-term FP behavior, namely the process of release, transportation, and deposition in the Severe Accident (SA) of 1F, and the long-term behavior such as the penetration of Cs in the retained water into concrete. In this study, in order to contribute to the waste management plan of the 1F through the improvement of the evaluation method of FP behaviors, models were constructed for the chemical behavior in the reactor coolant system and the penetration behavior into concrete. Cs was focused as one of the main long-half-life contaminants in the 1F.

FP chemistry has been one of the key issues for the evaluation of short-term FP behavior under SA conditions. This is because the FP chemistry affects the FP release and transport behavior, and thus define the nature of FP physical/chemical states in the 1F. As for Cs, recent researches have pointed out the possible formations of cesium molybdate (Cs_2MoO_4) and cesium borate (CsBO_2) in replacement of CsI and CsOH. Regarding the gas phase FP chemistry, the chemical reaction kinetics should be considered in the temperature regions around 1000 K, instead of chemical equilibrium since FPs are expected to be transported to lower temperature region before reaching to the chemical equilibrium. Therefore, a dataset of chemical reaction kinetic constants for Cs-I-B-Mo-O-H system based on either literature data or calculated values using ab-initio calculations was constructed in this study. The sample chemical reaction calculation using the presently constructed dataset showed the usefulness of the dataset to evaluate FP chemistry in Cs-I-B-Mo-O-H system under SA conditions. In addition, a reproductive experiment of CsI transport behavior under steam condition was conducted for the purpose of both clarifying the mechanisms of CsI transport in the reactor coolant

system conditions and obtaining the fundamental data for the validation of the presently constructed dataset of chemical reaction kinetic constants. As a result, two mechanisms for CsI transport behavior could be elucidated. One was the gaseous phase chemical reaction in Cs-I-O-H system at relatively high-temperature region, which led to gaseous iodine transport to the lower temperature region due to the kinetics limitation effects. This result was consistent with the chemical reaction calculation using the presently constructed dataset. The other one was the chemical reactions related to condensed phase of CsI, namely those of CsI deposits on walls with surface of stainless steel to form Cs_2CrO_4 compound and CsI aerosol particles with steam, which were newly found in this study.

As for the long-term FP behavior in the 1F, Cs penetration mechanisms into concrete by immersion in the contaminated water was focused. Accurate estimation of the Cs inventory and the contamination aspect such as penetration depth in concrete requires various factors such as fraction/distribution of mortar and aggregate. However, it is difficult to analyze large numbers of 1F real samples. Thus, a 3-dimensional simulation method of Cs penetration behavior into concrete was developed in this study to help evaluate the Cs penetration behavior into concrete having various factors. In the simulation method, only diffusion was considered as the migration mechanism of Cs in the concrete and distribution equilibrium of Cs between concrete surface and Cs-containing water were assumed as a boundary condition. A first trial simulation is given for the reproduction of experimental result for Cs penetration into homogeneous concrete in order to confirm the applicability of this method. As a result, the tendency of the experimental results, namely the gradual decrease of the Cs concentration due to penetration into the concrete, were roughly reproduced. Therefore, the developed simulation method could have the potential applicability for the simulation methodology of Cs penetration into concrete.

The dataset of chemical reaction kinetic constants for Cs-I-B-Mo-O-H system and the knowledge obtained by the reproductive experiment of CsI transport behavior could be useful to evaluate the Cs transport behavior in the 1F SA. On

the other hand, the simulation method of Cs penetration behavior developed in this study could help estimating Cs contamination aspects such as penetration behavior of concrete which has various characteristics. These contributions of this study would lead to better understanding of the Cs distribution and chemical/physical state in the 1F, which are essential for the 1F waste management plan.

目次

要旨	i
ABSTRACT	iii
目次	vi
表一覧	viii
図一覧	ix
I. 緒言	- 1 -
参考文献	- 5 -
II. SA 時の RCS 内における Cs 移行挙動	- 8 -
1. Cs-I-B-Mo-O-H 系化学反応速度データベースの構築	- 8 -
1.1. データベース構築及び試解析方法	- 9 -
1.1.1. 対象化学種の選定	- 9 -
1.1.2. 化学反応速度定数の整備	- 9 -
1.1.3. 化学反応速度を考慮した試解析	- 12 -
1.2. 計算結果及び考察	- 13 -
1.2.1. 対象化学種の選定結果	- 13 -
1.2.2. 化学反応速度定数の整備結果	- 13 -
1.2.3. 化学反応速度を考慮した試解析結果	- 14 -
1.3. 1. の結論と今後の課題	- 16 -
1.4. 1. の参考文献	- 34 -
2. CsI の移行挙動再現実験	- 39 -
2.1. 実験方法	- 40 -
2.1.1. 実験装置	- 40 -
2.1.2. 加熱実験手順	- 41 -
2.1.3. 加熱後分析	- 42 -
2.2. 実験結果	- 43 -
2.2.1. TGT 内に付着及び TGT 出口に移行した Cs、I 量	- 43 -
2.2.2. 沈着物性状	- 43 -

2.2.2.1. 沈着物の形状及び元素組成	- 43 -
2.2.2.2. 沈着物の形状及び化学形態	- 44 -
2.2.3. 浮遊物質性状	- 44 -
2.2.3.1. 浮遊エアロゾルの粒径分布	- 44 -
2.2.3.2. 浮遊物質の組成	- 44 -
2.3. 実験結果の考察	- 45 -
2.3.1. 高温部 (> 900 K) での気相中化学反応	- 45 -
2.3.2. CsI の凝縮及び沈着した CsI の化学反応 (850~800 K)	- 46 -
2.3.3. CsI エアロゾルの生成及び移行挙動 (< 800 K)	- 47 -
2.4. 2. の結論と今後の課題	- 48 -
2.5. 2. の参考文献	- 59 -
Ⅲ. コンクリート内への Cs 浸透挙動解析手法の開発	- 61 -
1. 背景及び目的	- 61 -
2. 解析手法	- 61 -
2.1. 解析モデル	- 61 -
2.2. 試解析	- 63 -
3. Cs 浸透実験のシミュレーション	- 63 -
3.1. 実験	- 64 -
3.1.1. バッチ試験 (分配係数の測定)	- 64 -
3.1.2. 一方向拡散試験 (拡散係数の測定)	- 64 -
3.1.3. Cs 浸透試験	- 66 -
3.2. Cs 浸透実験のシミュレーション	- 66 -
4. Ⅲの結論と今度の課題	- 67 -
5. Ⅲの参考文献	- 77 -
Ⅳ. 結論と今後の展望	- 78 -
Ⅴ. 略語集	- 81 -
Ⅵ. 謝辞	- 82 -

表一覧

表Ⅱ(1)-1	化学種のスクリーニングのための熱力学平衡計算における対象核種
表Ⅱ(1)-2	化学種のスクリーニングのための熱力学平衡計算条件
表Ⅱ(1)-3	化学反応速度定数評価のための第一原理計算条件
表Ⅱ(1)-4	試算(化学反応計算)条件
表Ⅱ(1)-5	化学反応速度定数の整備対象として選定された化学種
表Ⅱ(1)-6	Cs-I-B-Mo-O-H系化学反応速度定数のデータ整備結果
表Ⅱ(2)-1	CsI移行挙動再現実験条件
表Ⅱ(2)-2	ICP-MSによる各サンプルのCs及びI量の測定結果
表Ⅲ-1	コンクリート内へのCs浸透の試算条件
表Ⅲ-2	バッチ試験結果及び分配係数の評価結果

図一覧

- 図 I-1 SA 時における炉心溶融及び燃料デブリ形成の過程の概念図
- 図 I-2 SA 時に放出された FP の炉内各所におけるふるまいの概念図
-
- 図 II (1)-1 第一原理計算を用いた遷移状態解析の概念図
- 図 II (1)-2 化学種のスクリーニングのための熱力学平衡計算結果の一例 (Case 1)
- 図 II (1)-3 代表的な化学種のモル分率の時間変化 (Cs-I-B-Mo-O-H 系、2000 K)
- 図 II (1)-4 代表的な化学種のモル分率の時間変化 (Cs-I-B-Mo-O-H 系、1000 K)
- 図 II (1)-5 化学反応計算と熱力学平衡計算との平衡組成比較 (O-H 化学種)
- 図 II (1)-6 化学反応計算と熱力学平衡計算との平衡組成比較 (Cs-I-O-H 化学種)
- 図 II (1)-7 化学反応計算と熱力学平衡計算との平衡組成比較 (Cs-I-B-O-H 化学種)
- 図 II (1)-8 化学反応計算と熱力学平衡計算との平衡組成比較 (Cs-I-B-Mo-O-H 化学種)
-
- 図 II (2)-1 実験装置 TeRRa の全体概要及び基本仕様
- 図 II (2)-2 クーポン付着物の SEM/EDS 観察結果 ((a) No. 3 (980 K)、(b) No. 9 (860 K)、(c) No. 32 (400 K))
- 図 II (2)-3 クーポン付着物の XRD パターン ((a) No. 3 (980 K)、(b) No. 9 (860 K)、(c) No. 32 (400 K))
- 図 II (2)-4 クーポン付着物のラマンスペクトル (クーポン No. 9 (860 K))
- 図 II (2)-5 TGT 内 (100 K ごと) の浮遊エアロゾルの粒径分布
- 図 II (2)-6 インパクタ各段、バックアップフィルタ及び溶液トラップによる Cs 及び I の捕集量測定結果 (積算値) 及び I/Cs モル比 (TGT の 400 K の領域より 5 分間抜き出し)
- 図 II (2)-7 高温領域 (>900 K) におけるヨウ素化学形態の計算結果 ((a) 熱力学平衡計算、(b) 化学反応計算)
-
- 図 III-1 1F 建屋内における Cs の性状の概念図
- 図 III-2 コンクリート内への Cs の浸透挙動の概念図
- 図 III-3 コンクリート内への Cs 浸透解析における計算領域及びメッシュ分割

- 図Ⅲ-4 試解析結果例（コンクリートブロックの中心断面における Cs の質量割合の分布の時間変化）
- 図Ⅲ-5 コンクリート供試体（東京都市大学の原子力研究所のコアボーリング試料）
- 図Ⅲ-6 バッチ実験方法の概念図
- 図Ⅲ-7 セメント系材料に対する Cs 分配係数に係る既存の実験結果
- 図Ⅲ-8 拡散係数測定のための一方向拡散試験の概念図
- 図Ⅲ-9 拡散係数測定のための一方向拡散試験の概念図（浸透後の Cs の深さ方向分布の測定方法）
- 図Ⅲ-10 深さ方向の Cs 濃度分布の測定結果及び拡散係数の評価結果
- 図Ⅲ-11 Cs 浸透試験の概念図
- 図Ⅲ-12 Cs 浸透試験結果（液中 Cs 濃度の時間変化）
- 図Ⅲ-13 Cs 浸透試験のシミュレーション結果（液中 Cs 濃度の時間変化）

I. 緒言

2011年3月に東京電力福島第一原子力発電所（以下、「1F」という）で発生した事故では、津波による非常用電源の喪失によって炉心冷却機能が失われ、炉心溶融に至るシビアアクシデント（以下、「SA」という）となった[1]。この時の溶融炉心は、燃料デブリ¹として現在も1F炉内又は原子炉格納容器（以下、「PCV」という）内に残留しており、注水による燃料デブリの冷却を継続しつつ、燃料デブリの取り出しに向けたPCV内部調査などが実施されている[2, 3]。1F廃炉の中長期ロードマップ[4]によれば、廃炉作業完了までには30年～40年を要するものとされている。

1F廃炉が原子炉建屋（以下、「R/B」という）等を解体する段階まで進捗すれば、それに伴う大量の放射性廃棄物の発生が予想されるため、その処理、処分方法が課題となる。渡辺ら[5]の試算によれば、R/Bのコンクリート物量は1F全号機を合わせて約444,000 m³であり、その約60%にあたる約260,000 m³が放射性廃棄物になる可能性があるとされている。これらの大量の解体廃棄物は、内包される放射性物質の量や汚染形態に応じて安全かつ合理的に管理し、適切な処理・処分（除染、放射能レベルによる廃棄物の区分、保管場所の検討等）を施す必要がある。

1F廃炉において発生する放射性廃棄物は、1F事故において炉心から放出された核分裂生成物（以下、「FP」という）等の放射性物質が炉内の移行を経て、1F内の構造物に付着したものであると考えられる。従って、廃棄物に内包される放射性物質の量や汚染形態を把握するためには、1F事故時におけるFP挙動（どのような放出・移行過程を経て、付着に至ったのか）を考える必要がある。図I-1及び図I-2に、SA時における炉心溶融及び燃料デブリ形成の過程と、SA時に放出されたFPの炉内各所におけるふるまいの概念図をそれぞれ示す[6]。燃料温度の上昇、炉心の溶融に伴い、セシウム（Cs）、ヨウ素（I）等の揮発性FPは大部分が炉内へと放出される。一方、ストロンチウム（Sr）等の比較的揮発性の低いFPは、その大部分が溶け落ちた燃料に随伴して移行し、燃料デブリ内に残存する。Phebus-FP試験によれば、炉心インベントリに対するCsの放出割合は60～80%である一方、Srの放出割合は1%以下である[7]。炉内に放出されたFPは凝縮、化学反応等による物理化学変化を伴いながら原子炉冷却系（以下、「RCS」という）を移行し、PCVに到達する。一方、溶融炉心による圧力容器の破損に伴ってPCV内に移行した燃料デブリからも、コア

¹事故によってRPV内の核燃料が炉内構造物と共に溶融し、再度固化したものの。

-コンクリート反応等に伴ってFPが放出される。PCV内は400 K前後と比較的低温であるため、PCV内に移行したFPのほとんどはエアロゾル状で存在し、重力沈降やサプレッションチャンバー等の工学的安全設備により除去され、一部が漏洩やベントによって環境に放出される。これらの挙動は、通常SA総合解析コード(MELCOR[8]、THALES-2[9]、SAMPSON[10]など)を用いて解析され、BSAFプロジェクト[11]等の国際プロジェクトにおいて、1F事故進展解明のためのベンチマーク解析が行われている。一方、30年以上にも及ぶ1Fの廃炉においては、長期的なFP挙動、例えば、R/Bやタービン建屋(以下、「T/B」という)の滞留水中に存在するCsのコンクリート内への浸透等も、汚染形態(浸透深さ等)に大きな影響を与える[12, 13]。例えば、軽水炉の廃止措置においては、「放射性廃棄物でない廃棄物」を判断するに当たり、放射性物質の付着等による表面汚染と内部汚染は、この汚染部位を特定し、はつり等の分離を行ってから、明らかに汚染がない部分を放射性廃棄物でない廃棄物として取り扱うことが原子力安全委員会で報告されている[14]。この時、特に浸透汚染については、浸透形態が多種多様であることから、汚染部位のはつりを一律の厚みで定めることは困難であるため、浸透汚染における汚染部位に対しては、測定等により汚染範囲の評価を行った上で、余裕をもってはつり除去することで、当該部位を放射性廃棄物でない廃棄物として扱うことが可能となる[14]。1Fにおいて軽水炉と同様の考え方が適用されるかどうかは定かではないものの、合理的な廃棄物の処理・処分のためには、浸透汚染の形態を把握しておくことは重要である。

1F廃炉において発生する放射性廃棄物の処理・処分計画の策定にあたっては、上記のようなSA時の短期的及び長期的なFP挙動を正確に評価し、1F内におけるCs等のFPの分布や性状を把握する必要がある。これは、原子力損害賠償・廃炉等支援機構(NDF)の廃炉研究開発連携会議で策定された1F廃炉における「6つの重要研究開発課題」[15]の1つ「放射性物質による汚染機構の原理的解明」にも繋がるものである。本研究では、SA時のFP挙動評価の精度向上を通じて1F廃炉における廃棄物対策に資するため、長半減期核種であり、1F内の主要汚染源であるCsに着目し、以下に記述する通り、SA時の挙動のうち特に不確実さが大きいRCS内の化学挙動及びコンクリート内への浸透挙動に対して、評価手法高度化のためのデータベースや解析手法の構築、移行挙動再現実験を実施した。

RCS内の化学挙動については、1F事故を受けて実施されたソースターム²評価に係るPIRT

²事故時に放出される放射性物質の量、形態、放出タイミングの総称。

(Phenomena Identification and Ranking Table) においても重要度が高いとされている [16]。Cs は、共存する BWR 制御材のホウ素 (B) や FP の 1 つであるモリブデン (Mo) との親和性から、 $CsBO_2$ や Cs_2MoO_4 を形成することが分かっている [17-19]。また、化学平衡到達までに長時間を要する原子炉冷却系 (約 1000 K) の温度領域では、化学平衡論ではなく、化学反応速度論を考慮した化学形態の評価が必要である [20, 21]。しかしながら、これらを考慮した Cs 化学形態の評価に必要な化学反応速度定数のデータは十分に整備されていない。そこで本研究では、Cs の化学形態を正確に評価するために必要な、気相中の Cs-I-B-Mo-O-H 系化学反応速度定数のデータベースを第一原理計算に基づく遷移状態解析 (理論計算により系全体のエネルギーを計算し、最適な反応経路 (分子軌道) を解析する手法) により構築した。また、CsI の移行挙動再現実験により、Cs の RCS 内での移行挙動を実験的に評価すると共に、構築したデータベースの検証用データを取得した。

また、コンクリート内への Cs の浸透挙動は、1F 炉内における Cs の長期的な挙動として重要である。Cs の浸透深さ等の汚染形態を予測する方法として、1F 実サンプルの分析が考えられ、実際にコアボーリングにより R/B 内で採取されたコンクリートサンプルの分析が行われている [12]。しかしながら、分析結果はサンプルの採取場所や、骨材のランダムな分布等のコンクリートの複雑な性状に影響されるため、サンプルの代表性が課題となり、膨大な数の実サンプル分析が必要となると考えられる。そこで本研究では、様々な性状のコンクリートに対する Cs 浸透挙動を解析的に評価可能にすることを目的として、3次元の Cs 浸透解析手法の開発を実施した。

SA 時の FP 挙動に係る課題は多岐にわたり [22]、本研究において着目した現象 (短期的な挙動として Cs 化学挙動、長期的挙動としてコンクリートへの浸透挙動) はその中の一部であるが、いずれも 1F 内における Cs 等の FP の分布や性状を把握する上で重要度の高いものである。本研究の成果は、これらの現象に係る FP 挙動の評価手法の高度化につながるものであり、1F 内における FP の分布や汚染形態をより精度よく把握することを可能にするものである。このことは、局所的な線量率測定やサンプル分析では汚染分布や汚染形態の全体像を把握することが困難な 1F において、発生する廃棄物の種類や内包する放射能の正確な予測に基づき、一時保管場所や処分場の確保、切断等による減容設備の安全設計検討 (セルの負圧管理、HEPA フィルタ等の切断時のダスト飛散対策)、また、浸透汚染に対する廃棄物量低減のためのはつり深さやその方法の検討などの廃棄物対策の策定に資するものであると考えられる。

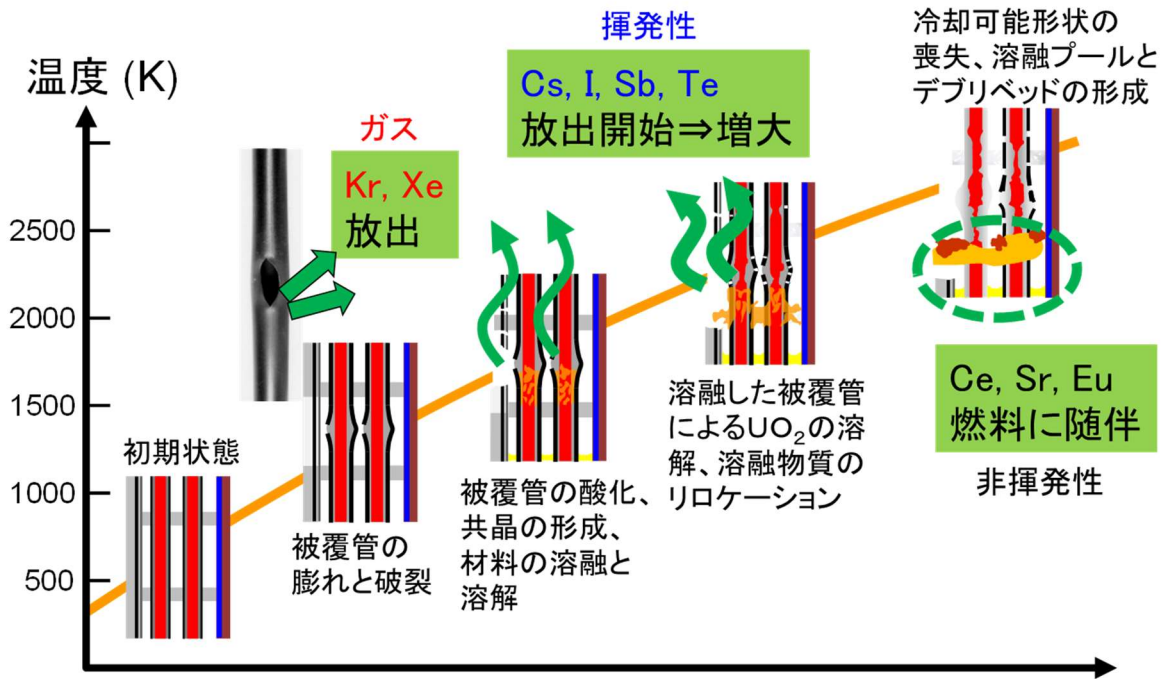
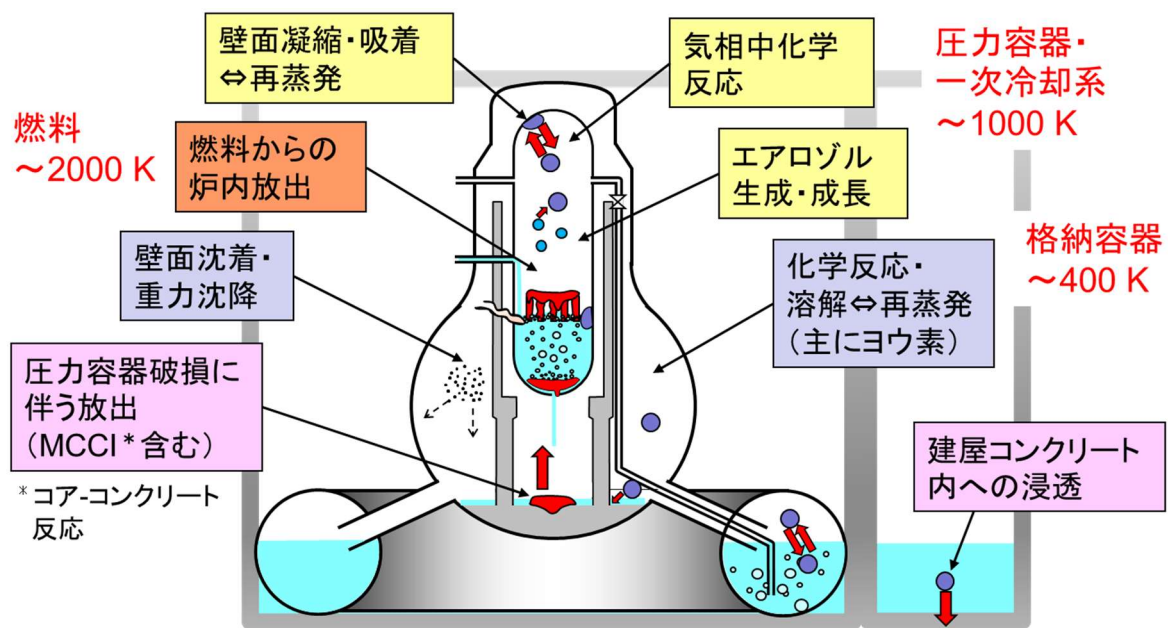


図 I-1 SA 時における炉心溶融及び燃料デブリ形成の過程の概念図[6]



ソースターム・・・事故時に環境へ放出される放射性物質(主にFP)の種類・量・物理化学的性状・放出タイミングの総称
 ⇒ 主にSA総合解析コードで評価(MELCOR、MAAP、etc)

図 I-2 SA 時に放出された FP の炉内各所におけるふるまいの概念図[6]

参考文献

- [1] 伊藤ら, “原子力発電・放射線基礎講座 Ⅲ 福島第一原発の事故経緯と教訓”, IPEJ Journal, vol.25, No.11, p.4-7, 2013.
- [2] 国際廃炉研究開発機構, 東京電力ホールディングス(株), “1号機原子炉格納容器内部調査について”, 2017年3月.
<https://www.nsr.go.jp/data/000182089.pdf>
- [3] 東京電力ホールディングス(株), “資料 1-3-1 2号機原子炉格納容器内部調査実施結果”, 2019年3月.
https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/osensuitaisaku/committee/genchicyousei/2019/0319_01_03.pdf
- [4] 東京電力ホールディングス(株), “廃炉・汚染水対策の概要”, 廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議, 2021年2月.
https://www.tepco.co.jp/decommission/information/committee/roadmap_progress/pdf/2021/d210225_05-j.pdf
- [5] 渡辺ら, “汚染コンクリートの解体およびそこから生じる廃棄物の合理的処理・処分の検討 (2) コンクリート廃棄物管理シナリオ解析”, 日本原子力学会 2018年春の年会, 2018年3月26日~28日, 大阪大学吹田キャンパス, 3L01, 2018.
- [6] 宮原ら, “核分裂生成物と燃料デブリの比較 - 廃炉作業時の影響比較の観点より (2) 核分裂生成物の基礎特性と事故時のふるまい”, 日本原子力学会 2019年春の年会, 2019年3月20日~22日, 茨城大学水戸キャンパス, 2D_PL02, 2019.
- [7] A.-C. Grégoire, et al., Material release from the bundle in Phébus FP, Ann. Nucl. Energy, vol.61, 63-74, 2013.
- [8] R. O. Gauntt, et al., MELCOR computer code manuals: primer and user's guide version 1.8.5, NUREG/CR-6119, Sandia National Laboratories (US), 2005.
- [9] M. Kajimoto, et al., Development of THALES-2, a computer code for coupled thermal-hydraulics and fission product transport analyses for severe accident at LWRs and its application to analysis of fission product revaporization phenomena, Proceedings of Int. Topical Mtg. on Safety of Thermal Reactors, 1991 July 21-25, Portland (US), 1991.

- [10] H. Ujita, et al., Development of severe accident analysis code SAMPSON in IMPACT project, J. Nucl. Sci. Technol., vol.36, 1076-1088, 1999.
- [11] I. Weber, et al., “福島第一原子力発電所の廃炉戦略立案への OECD/NEA のサポート（仮訳）”, NEA News, No. 35.1, OECD/NEA, 2017.
http://www.jaif.or.jp/paper_db/member-melmag/nea_news/nea-support-1f-dd.pdf
- [12] K. Maeda, et al., Distribution of radioactive nuclides of boring core samples extracted from concrete structures of reactor buildings in the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, J. Nucl. Sci. Technol., vol.51, 1006-1023, 2014.
- [13] I. Sato, et al., Penetration behavior of water solution containing radioactive species into dried concrete/mortar and epoxy resin materials, J. Nucl. Sci. Technol., vol.52, 580-587, 2015.
- [14] 総合資源エネルギー調査会, 原子力安全・保安部会廃棄物安全小委員会, “原子力施設における「放射性廃棄物でない廃棄物」の取扱いに関する報告書”, 2007年10月10日.
https://www.rwmc.or.jp/law/file/shiryo_26.pdf
- [15] 原子力損害賠償・廃炉等支援機構, “東京電力ホールディングス(株) 福島第一原子力発電所の廃炉のため技術戦略プラン 2020”, 2020年10月6日.
<https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2020/10/4-5.pdf>
- [16] S. Suehiro S, et al., Development of the source term PIRT based on findings during Fukushima Daiichi NPPs accident, Nucl Eng Des., vol.286, 163-174, 2015.
- [17] J. McFarlane, et al., Chemical speciation of iodine source term to containment, Nucl. Technol., vol.138, 162-178, 2002.
- [18] K. Minato, Thermodynamic analysis of cesium and iodine behavior in severe light water reactor accidents, J. Nucl. Mater., vol.185, 154-758, 1991.
- [19] S. Miwa, et al., Prediction of the effects of boron release kinetics on the vapor species of cesium and iodine fission products, Prog. Nucl.

Energy., vol.92, 254-259, 2016.

- [20] L. Cantrel, et al., Reaction kinetics of a fission-product mixture in a steam-hydrogen carrier gas in the Phebus primary circuit, Nucl. Technol., vol.144, 1-15, 2003.
- [21] L. Cantrel, et al., Advances in mechanistic understanding of iodine behavior in PHEBUS-FP tests with the help of ab initio calculations, Ann. Nucl. Energy., vol. 61, 170-178, 2013.
- [22] W. Klein-Heßling, et al., Conclusions on severe accident research priorities, Ann. Nucl. Energy., vol.74, 4-11, 2014.

II. SA 時の RCS 内における Cs 移行挙動

1. Cs-I-B-Mo-O-H 系化学反応速度データベースの構築

1F において発生した SA 以降、SA 総合解析コード等を用いた 1F 事故進展解明の取り組み[1]などを受けて、ソースターム評価手法の高度化に対するニーズが高まっている[2]。原子炉圧力容器（以下、「RPV」という）や RCS のような比較的高温な領域における FP の化学挙動は、PCV や R/B といった低温領域における FP の物理化学形態を決定づけるものであり、1F 内の FP 分布や性状を正確に評価するための重要なテーマの 1 つである[3-6]。

既往の FP 化学研究においては、主に Cs 及び I が着目されてきた。これは、1F 廃炉のみならず、軽水炉の安全評価においても、これらの核種の重要度が高いためである。従来のソースターム評価において、Cs は CsI 又は CsOH として取り扱われてきた[7]が、最近の研究では、FP の 1 つである Mo や BWR 制御材である B と Cs の親和性により、Cs₂MoO₄ や CsBO₂ が生成することが分かっている[8-10]。また、気相中の化学反応のみならず、気相-固相反応の重要性についても指摘されており、例えばステンレス鋼への Cs の化学吸着[11, 12]や、沈着した CsI と B₂O₃ 蒸気種との反応により、CsI からガス状 I が発生することが確認されている[13]。更に、RCS の温度領域（1000 K 前後）における気相中化学反応については、化学平衡ではなく化学反応速度論を適用することが必要であるとされており[14, 15]、SA 総合解析コードの 1 つである ASTEC コードの SOPHAEROS モジュールでは、Cs-I-O-H 系の化学反応速度定数のデータが組み込まれている[14]。B を含む系における高温領域での Cs 化学挙動の研究としては、フィンランド国立研究センター（VTT）において体系的な実験研究が行われている[16]が、化学反応速度に関する有用な知見を得るには至っていない。

以上のような背景から、日本原子力研究開発機構（JAEA）では、FP 化学データベースを構築することを目的とした基礎研究が実施されている[17, 18]。このデータベースは ECUME (Effective Chemistry database of fission products Under Multiphase rEaction) と呼ばれ、Cs-I-B-Mo-O-H 系の化学反応速度定数のデータセットを主体とし、気相-固相反応モデルや熱力学データを含むものであり[19]、MELCOR[20]、THALES-2[21, 22]、SAMPSON[23] などの SA 総合解析コードにおける FP 化学モデルを高度化するための基礎データとなるものを目指すとしている。

本研究では、この取り組みの一環として、Cs-I-B-Mo-O-H 系の化学反応速度定数のデータベースの初版を構築した。化学反応速度定数のデータは、文献調査又は第一原理計算に基づく理論計算によって整備した。また、試計算により、構築したデータベースの有用性

を確認した。

1.1. データベース構築及び試解析方法

1.1.1. 対象化学種の選定

Cs-I-B-Mo-O-H 系の化学種は非常に多く、ほとんど安定に存在しないものも多く含まれるため、それら全てを取り扱うことは現実的ではなく、また、実用的ではない。そのため、ここでは化学反応速度定数を整備する対象とする化学種のスクリーニングを実施した。スクリーニングにおいては、熱力学平衡計算ツール Thermo-Calc[24] 及び SSUB4 熱力学データベース[25] を用い、様々な SA 条件下において安定的に存在し得る化学種を評価した。スクリーニングの対象とした化学種を表 II (1)-1 に示す。SSUB4 熱力学データベースに含まれる化学種その他、既往研究[26] で存在が示唆されている I_2MoO_2 を対象とした。 I_2MoO_2 の熱力学データは、NewChem[27] ツールを用いた第一原理計算に基づき整備した（第一原理計算の方法については後述）。

熱力学平衡計算の条件を表 II (1)-2 に示す。0.1 MPa において、溶融炉心から PCV までの幅広い温度領域（300 - 3000 K）に対して 100 K ごとに熱力学平衡計算を実施した。雰囲気条件としては、 H_2O 雰囲気（Case 1）、 $H_2O/O_2=1$ （Case 2）及び O_2 雰囲気（Case 3）を考慮し、その中に微量の Cs、I、B、Mo が含まれるものとした（BWR の炉内雰囲気は通常時においては窒素雰囲気であるが、SA 時においては炉内の水が蒸発して枯渇した状態となり、炉内は高温高圧の水蒸気で満たされることとなるため、代表的な雰囲気条件である H_2O をベースとして、より幅広い酸化条件をカバーするため O_2 を考慮した）。様々な FP の元素組成を考慮するため、Cs、I、B、Mo の量は 0 - 0.01 mol の間でランダムに変動させ、500 回の計算の平均値を、その温度における計算結果とした。この最大値 0.01 mol は、文献[10]に示される元素組成を参考に設定した。

1.1.2. 化学反応速度定数の整備

化学反応として $A + B \Rightarrow C + D$ を考えた場合、例えば化学種 C のモル濃度は以下の式(1)で表される。

$$\frac{d[C]}{dt} = k_f[A][B] - k_r[C][D] \quad \text{式(1)}$$

ここで、 k_f 及び k_r はそれぞれ正反応、逆反応の速度定数であり、括弧内は各化学種のモル濃度を表している。ここで、化学反応速度定数は、以下のようにアレニウス型の式(2)で表される。

$$k = A(T) \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = A \times T^n \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{式(2)}$$

R 、 T 及び E_a はそれぞれ気体定数、絶対温度及び活性化エネルギーである。 $A(T)$ は $A \times T^n$ で表現される。化学反応速度定数のデータベース構築とは、これらの定数 A 、 n 及び E_a を化学反応ごとに整備することであり、本研究では、それを文献調査又は第一原理計算に基づく理論解析によって整備した。

文献調査においては、軽水炉 SA 時ソースターム評価向けに ASTEC コードの SOPHAEROS モジュールに実装されている Cs-I-O-H 系の化学反応速度定数のデータベース (500-2500 K) [14, 15, 28] を参照した。また、B を含む化学反応については、燃焼化学の分野において、実験又は理論計算により整備されている B-O-H 系の化学反応速度定数のデータベース [29-31] を参照した。O-H 系の化学反応については、化学反応速度定数のデータが広範囲に研究され、データベースが継続的にアップデートされている [32-35]。これらのデータは、本研究で構築するデータベースの一部として組み込んだ。なお、同じ化学反応の速度定数が複数の文献で与えられている場合は、文献の発行年 (最新のデータを優先)、評価方法 (推定値よりも実験又は理論計算を優先)、適用温度範囲 (目安として 500-2500 K をなるべく広範囲にカバーできるデータ) 及び雰囲気ガス種 (化学反応式では、第三体³として記号「M」で表されるものであり、2章の試験条件を考慮し、Ar => H₂O => N₂ の優先順位とする) を考慮して、プライオリティの高いものを採用した。

一方、文献値のない化学反応については、理論計算により化学反応速度定数を整備した。理論計算は、NWChem ツール [27] を用いた第一原理計算と統計力学的な理論式の組み合わせにより実施した。第一原理計算の計算条件を表 II (1)-3 に示す。第一原理計算とは、シュレディンガー方程式を解くことにより、任意の原子配置における系のエネルギー等を計算

³ 雰囲気ガス種を表すものであり、反応物にエネルギーを付与して化学反応を促進するとともに、反応生成物からエネルギーを取り去って安定化させる働きを担う。

する手法である。シュレディンガー方程式は解析的に解くことはできないため、表 II (1)-3 はそれを解くための近似方法である。以下に、計算手法の概要を述べる。

図 II (1)-1 に、第一原理計算を用いた遷移状態解析の概念図を示す。各化学反応の経路（どのような原子配置を経て化学反応が進行するか）は、Nudged Elastic Band 法を用いて計算した。これは、化学反応のエネルギーが最小となる（化学反応が最も安定に進行する）反応経路を特定するために有効な手法とされているものである[36]。化学反応経路上に遷移状態（エネルギーが極大となる状態）が存在する場合、遷移状態理論を適用して化学反応速度を求めることができる。例えば $A + B \Rightarrow C + D$ の化学反応を考えた場合、化学反応速度定数は以下の式 (3) で表される。

$$k = \left(\frac{RT}{h}\right) \times \frac{Q_{TS}(T)}{Q_A(T) \times Q_B(T)} \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{式 (3)}$$

ここで、 h はプランク定数、 $Q_A(T)$ 、 $Q_B(T)$ 及び $Q_{TS}(T)$ はそれぞれ化学種 A、B 及び遷移状態 (Transition State) の分配関数である。分配関数 $Q(T)$ は、並進 ($Q^{trans}(T)$)、回転 ($Q^{rot}(T)$) 及び振動 ($Q^{vib}(T)$) の分配関数を用いて、以下の式 (4) で表される。

$$Q(T) = Q^{trans}(T) \times Q^{rot}(T) \times Q^{vib}(T) \quad \text{式 (4)}$$

これらは、化学種 A、B 及び遷移状態に対して振動解析を実施することによって求めることができる。なお、活性化エネルギー E_a は、始状態と遷移状態とのエネルギー差によって求められる。

反応経路において遷移状態が見られず、化学反応において系のエネルギーが単調に変化する場合 ($AB + M \Rightarrow A + B + M$ のような、第三体が介在する分解反応などが該当)、Rice-Ramsperger-Kassel (RRK) 理論[37, 38] を適用した。RRK 理論に基づけば、反応物質の分圧が全圧に対して十分低い場合、化学反応速度定数は以下の式 (5) で表される。

$$k = \nu \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{式 (5)}$$

ここで、 ν は反応物の振動数である。また、化学反応によっては、反応経路において準安定なクラスターを形成する場合がある。そのような場合は、クラスターを形成する際の反応速度定数を、当該化学反応の反応速度定数とした。これは、そのようなクラスターは不安定であり、形成後すぐに分解するものと考えられるため、クラスターの形成反応の速度が律速になるものと推測されるためである。

式(3)、(5)における $Q_A(T)$ 、 $Q_B(T)$ 、 $Q_{TS}(T)$ 、 E_a 及び ν はNWChem ツールを用いて、298 K 及び 300 - 4000 K の 20 K ごとに計算した。それらの計算したパラメータを用いて、化学反応速度定数の温度依存性を式(3)又は式(5)を用いて算出した。求めた化学反応速度定数を式(2)にフィッティングすることによって、データベースとして整備すべき定数 A 、 n 及び E_a を求めた。

このような理論計算による化学反応速度定数の評価方法は、良く確立されたものであり、既存の Cs-I-O-H 系化学反応速度定数のデータベースにおいても一部この方法が適用されている[14]。一方、表 II (1)-3 の計算条件は文献[14]とは異なり、また、B や Mo を含む系におけるこの計算手法の信頼性については未検証である。本データベースに含まれる化学反応は非常に多く、個々の化学反応に対するデータの検証は現実的ではないため、Cs-I-B-Mo-O-H 系における FP 移行挙動の実験とのデータベースを用いた計算結果の比較により、データベース全体としての検証を行っていくのが望ましいと考えられる。

1.1.3. 化学反応速度を考慮した試解析

構築したデータベースの有効性を確認するため、気相中 Cs-I-B-Mo-O-H 系を対象として、化学反応速度を考慮した化学形評価（以下、「化学反応計算」という）を実施した。

計算条件を表 II (1)-4 に示す。計算ツールとしては ANSYS CHEMKIN 17.0[39]を用い、一様な閉鎖系内での化学反応を想定した。雰囲気組成としては Ar と H₂O の混合雰囲気 (Ar/H₂O モル比 =1) を想定し、全圧は 0.1 MPa で一定とした。初期組成として、各元素の代表化学種が少量存在することを想定した (Cs/I 化学種として CsI、B 化学種として H₃BO₃、Mo 化学種として MoO₃)。計算は、1000 - 2500 K の代表的な温度条件で実施した。解析上の時間の上限は、計算に要する時間を考慮しつつ、化学平衡状態に極力近づくまでの時間として、2500 K 及び 2000 K に対して 1 s、1600 K に対して 10 s、1400 K に対して 1000 s、1000 K に対して 36000 s とした (特に低温領域では計算時間が非現実的に長くなるため、各化学種のモル分率の時間変化を確認し、計算時間の不足による平衡計算結果との乖離が最大

でも1桁程度となるところで計算を打ち切った)。考慮すべき化学種や化学反応に抜けがないことを確認するため、平衡到達後の組成に対して、Thermo-Calc ツールを用いた化学平衡計算との比較を実施した。

1.2. 計算結果及び考察

1.2.1. 対象化学種の選定結果

図Ⅱ(1)-2に一例として、表Ⅱ(1)-2のCase 1に対する熱力学平衡計算の結果を示す。モル分率が 1.0×10^{-10} 以下の化学種はマイナー化学種であり、データベースにおいて取り扱う必要はないと考えられるため、図示していない。HI、 MoO_2 、 MoI_4 の3化学種はCase 3 (H_2O 雰囲気)のみで有意と判定されたが、それ以外は、除外された化学種は全ケースで同じであった。除外されず、有意と判定された化学種を表Ⅱ(1)-5に示す。ここで、 H_3BO_3 は熱力学平衡計算においては対象化学種として選定されなかったが、水蒸気雰囲気においてBWR制御材から放出される主要なB化学種であることが既往の基礎実験から分かっているため、対象核種に含めた[40]。

1.2.2. 化学反応速度定数の整備結果

表Ⅱ(1)-6に本研究において構築した化学反応速度定数のデータベースを示す。本データベースには、以下のものを除き、基本的に全ての化学反応が含まれている。

- Csを含む化学種のうち、Cs単体(他のCs化合物に比べて反応性が大きく、ほぼすべてのCs化合物の化学反応における中間生成物)のみが CsBO_2 の生成に寄与するものとした。
- Mo、 MoO 及び MoO_2 はO-H化合物(H_2O 、 O_2 、OH、O)のみと反応するものとした。これは、1FにおけるSA時において、O及びHの量が他の元素(Cs、I、B及びMo)よりも100倍大きいと評価されているためである[10]。
- MoO_3 及びその重合体は、 MoO_3 のみと反応する(例えば、 Mo_5O_{15} は、 $\text{Mo}_4\text{O}_{12} + \text{MoO}_3 + \text{M} \Rightarrow \text{Mo}_5\text{O}_{15} + \text{M}$ の反応のみによって生成する)と仮定した。これは、重合体同士の反応は定性的に非常に進行が遅いと考えられるためである。なお、本研究では、 MoO_3 の重合体の生成反応の速度は、 $\text{MoO}_3 + \text{MoO}_3 + \text{M} \Rightarrow \text{Mo}_2\text{O}_6 + \text{M}$ の化学反応速度と同じであると仮定した。

- HBO_2 の重合体である $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ の生成は考慮していない。これは、 $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ が生成する重合反応の複雑さ、 $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ が低温においてのみ安定であること、既存の文献[29-31]においても有意に存在すると考えられていないことなどから、実用において考慮は不要と考えられるためである。

本研究において化学反応速度定数を整備した化学反応（表Ⅱ(1)-6 中で「This work」と記された化学反応）のうち、いくつかは活性化エネルギー E_a が 0 となっている。これは、1.1.2 項にて前述した、反応経路において遷移状態が見られず、化学反応において系のエネルギーが単調に変化する場合（ $\text{AB} + \text{M} \Rightarrow \text{A} + \text{B} + \text{M}$ のような、第三体が介在する分解反応など）または反応経路において準安定なクラスターを形成する場合である。

なお、表Ⅱ(1)-6 には、逆反応の速度定数は示していない。これは、逆反応の速度定数は以下の式(6)により、正反応の速度定数から計算が可能であるためである。

$$k_r = \frac{k_f}{K} \quad \text{式(6)}$$

K は、当該化学反応の平衡定数であり、例えば SSUB4 熱力学データベース[25]を用いて ANSYS CHEMKIN 17.0[39]の内部で計算されるものである。また、表Ⅱ(1)-6 において、雰囲気ガス（第三体）は記号「M」で示している。

1.2.3. 化学反応速度を考慮した試解析結果

表Ⅱ(1)-4 の計算条件における各化学種の存在量の時間変化を、表Ⅱ(1)-6 の化学反応速度データベースを用いて計算した。代表的な Cs/B 化学種として CsBO_2 、Cs/Mo 化学種として Cs_2MoO_4 のモル分率の計算結果の一例を図Ⅱ(1)-3 及び図Ⅱ(1)-4 に示す。2000 K の温度条件では、非常に短い時間で化学平衡に達していることが分かる。一方で、1000 K の温度条件では、計算時間の上限である 36000 s 時点においてほぼ平衡状態に達しているが、完全には平衡に至っておらず、緩やかな変化が継続していることが分かる。これらの温度による違いは、「1000 K 前後の温度領域における FP 化学形態の評価には化学反応速度論的な取り扱いが必要」という既往の知見[14, 15]と整合している。

構築したデータベースが適切に利用可能であることを確認するため、計算終了時点にお

ける化学組成を、熱力学平衡計算と比較した。図Ⅱ(1)-5は、O-H系化学種の比較結果を示したものである。化学反応計算と熱力学平衡計算はほぼ完全に一致しており、O-H系化学反応が適切に組み込まれていることを確認した。1000 Kにおける H_2 の値が過少評価になっているが、これは $H + H + M \Rightarrow H_2 + M$ の反応速度が遅いため、計算時間内で完全に平衡に至らなかったためであると考えられる。また、 H_2O は2000 - 2500 Kの高温状態においてもほとんどが H_2O として存在することが分かった。図Ⅱ(1)-6は、Cs-I-O-H系化学種の比較結果を示している。こちらも化学反応計算と熱力学平衡計算はほぼ完全に一致した。主要な化学種ではないため図Ⅱ(1)-6には図示していないが、 Cs_2I_2 及び $Cs_2O_2H_2$ のような重合体は完全には一致しなかった。これは、0.1 MPaでは重合反応の速度が非常に遅く、完全に平衡に至らなかったことが理由として考えられる。図Ⅱ(1)-7にCs-I-B-O-H系化学種の比較結果を示す。化学反応計算の結果は熱力学平衡計算の結果を良く再現しているが、 $CsBO_2$ については1000 Kにおいて若干過大評価となった。これは図Ⅱ(1)-4に示す通り、最大計算時間である36000 sにおいても $CsBO_2$ 量が緩やかに減少を続けており、完全に平衡に至っていないことが理由として考えられる。

上記以外のCs-I-B-Mo-O-H系の化学種の比較結果を図Ⅱ(1)-8に示す(MoO_3 の重合体については、 Cs_2I_2 や $Cs_2O_2H_2$ と同様の理由で図示していない)。 MoO_2 、 MoO_3 の化学反応計算結果は、熱力学平衡計算に対して過大評価となった。この理由としては、以下のことが考えられる。

- MoO_3 の重合体(Mo_2O_6 、 Mo_3O_9 等)の形成反応の速度が0.1 MPaでは非常に遅く、完全に平衡に至らなかったために MoO_3 量が過大に評価された
- いくつかのMo化合物が考慮されていなかった可能性が考えられる。例えば、Phebus-FP試験[41]で存在が示唆されている I_2MoO_2 や H_2MoO_4 などが考えられる。これらの化合物が有意に存在すると仮定すれば、その分、他の化学種の量が過大に評価されることとなる。

しかしながら、FP化学において重要な化学種[8, 42, 43]である Cs_2MoO_4 については比較的良く一致する結果が得られた。以上のことから、本研究で構築したデータベースは、更なる検証が必要であるものの、FP化学の計算に適用可能なものであると言える。

1.3. 1. の結論と今後の課題

FP 化学に係るデータベース「ECUME」構築の一環として、Cs-I-B-Mo-O-H 系化学反応速度定数のデータベース初版を構築した。このデータセットは、文献データ及び第一原理計算を用いた理論計算によって整備した。本データベースを用いた化学反応計算結果は、熱力学平衡計算と概ね一致した。特に Cs-I-B-O-H 系化学種については良く一致し、1F 事故のように BWR 制御材である B を含む系の FP 化学の評価手法高度化につなげることができた。一方、Mo を含む系では、特に Mo-O-H 系の化学種に対して改善の余地はあるものの、特に重要な化学種である Cs_2MoO_4 については熱力学平衡計算と良く一致することを確認した。このことと、上述の通り Cs-I-B-O-H 系化学種に対して熱力学平衡計算と良く一致したことから、本データベースは化学反応速度を考慮した Cs-I-B-Mo-O-H 系の FP 化学計算に適用可能なものであると結論することができる。

本研究では、熱力学平衡計算との比較により、組み込むべき化学反応に重大な抜けがないことを確認したことに留めたが、今後は化学反応速度自体の検証が必要である。個々の化学反応に対する反応速度の検証は現実的ではないため、FP の放出・移行を再現した実験との比較等によって、データベース全体としての妥当性を検証していく取り組みが必要であるものと考えられる。また、その活動の中で、本データベースに含まれる化学反応はデータ数が非常に多いため、主要な化学反応への絞り込みも併せて実施していく必要があるものと考えられる。

表 II (1)-1 化学種のスクリーニングのための熱力学平衡計算における対象核種

対象化学種 (ガス種)
Cs, Cs ₂ , CsO, Cs ₂ O, Cs ₂ O ₂ , CsOH, Cs ₂ O ₂ H ₂ , CsI, Cs ₂ I ₂ , CsH, CsBO ₂ , Cs ₂ MoO ₄ , I, I ₂ , IO, I ₂ O, IO ₂ , IO ₃ , HI, HOI, MoI, MoI ₂ , MoI ₃ , MoI ₄ , MoI ₅ , MoI ₆ , I ₂ MoO ₂ , BI, BI ₂ , BI ₃ , Mo, Mo ₂ , MoO, MoO ₂ , MoO ₃ , Mo ₂ O ₆ , Mo ₃ O ₉ , Mo ₄ O ₁₂ , Mo ₅ O ₁₅ , MoOH, HMoO ₂ , H ₂ MoO ₂ , H ₂ MoO ₃ , H ₂ MoO ₄ , B, B ₂ , BO, BO ₂ , B ₂ O, B ₂ O ₂ , B ₂ O ₃ , BH, BH ₂ , BH ₃ , B ₂ H ₆ , B ₅ H ₉ , B ₁₀ H ₁₄ , HBO, BOH, HBO ₂ , H ₂ BO, H ₃ BO, H ₂ BO ₂ , H ₃ BO ₂ , H ₃ BO ₃ , H ₃ B ₃ O ₃ , H ₄ B ₂ O ₄ , H ₃ B ₃ O ₆ , H, H ₂ , OH, H ₂ O, HO ₂ , H ₂ O ₂ , O, O ₂ , O ₃

表 II (1)-2 化学種のスクリーニングのための熱力学平衡計算条件

	Case 1 (O ₂ = 1 mol)	Case 2 (H ₂ O = O ₂ = 0.5 mol)	Case 3 (H ₂ O = 1 mol)
圧力 (MPa)	0.1	←	←
温度 (K)	300 - 3000 (100 Kごと)	←	←
存在量 (mol) ^a			
H	δ	1.0 + δ	2.0 + δ
O	2.0 + δ	1.5 + δ	1.0 + δ
Cs	δ	δ	δ
I	δ	δ	δ
Mo	δ	δ	δ
B	δ	δ	δ

^a δ は0~0.01の範囲を持った乱数を表す

表 II (1)-3 化学反応速度定数評価のための第一原理計算条件

	計算条件	参照
基底関数	<u>Moを含む化学種</u>	
	def2-SVP	[44]
	: 構造最適化 & NEB法	
	def2-TZVPD	
	: 振動解析	[45]
	<u>その他</u>	
	def2-SVP	[44]
	: 構造最適化 & NEB法 & 振動解析	
内殻電子	def2-ECP (Cs, I, Mo)	[46-48]
計算手法	Hybrid-DFT method (M06-2X)	[49]

表 II (1)-4 試計算 (化学反応計算) 条件

計算条件	
空間条件	一様な閉鎖系
圧力 (MPa)	0.1
温度 (K)	1000 - 2500
ガス種の初期存在量 (mol)	
Ar	0.045
H ₂ O	0.045
CsI	1.0×10^{-8}
H ₃ BO ₃	1.0×10^{-8}
MoO ₃	1.0×10^{-8}

表 II (1)-5 化学反応速度定数の整備対象として選定された化学種

選定された化学種 (ガス種)
CsOH, Cs ₂ O ₂ H ₂ , CsI, Cs ₂ I ₂ , CsBO ₂ , Cs ₂ MoO ₄ , I, I ₂ , HI, MoI ₄ , MoO ₂ , MoO ₃ , Mo ₃ O ₉ , Mo ₄ O ₁₂ , Mo ₅ O ₁₅ , BO ₂ , B ₂ O ₃ , HBO ₂ , H ₃ B ₃ O ₆ , (H ₃ BO ₃)

表 II (1)-6 (1/9) Cs-I-B-Mo-O-H系化学反応速度定数のデータ整備結果

気相中の化学反応	A^a ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)	n	E_a (J/mol)	Ref.
$\text{I} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{H}$	2.4×10^8	1.93	1.28×10^5	[14]
$\text{I} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HI} + \text{OH}$	3.1×10^7	2.26	1.81×10^5	[14]
$\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{H} + \text{I}_2$	5.8×10^8	1.72	1.49×10^5	[50]
$\text{I} + \text{OH} \rightarrow \text{HI} + \text{O}$	2.8×10^8	1.70	1.24×10^5	[14]
$\text{H}_2 + \text{IO} \rightarrow \text{HOI} + \text{H}$	6.6×10^{-1}	4.00	4.38×10^4	[51]
$\text{I} + \text{HOI} \rightarrow \text{HI} + \text{IO}$	2.3×10^6	2.29	1.11×10^5	[51]
$\text{OH} + \text{IO} \rightarrow \text{HOI} + \text{O}$	5.7×10^{-5}	4.93	1.70×10^4	[51]
$\text{OH} + \text{HOI} \rightarrow \text{IO} + \text{H}_2\text{O}$	4.3×10^{-3}	4.33	-1.90×10^4	[51]
$\text{I} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{O}_2$	9.0×10^{12}	0.00	9.06×10^3	[14]
$\text{HO}_2 + \text{IO} \rightarrow \text{HOI} + \text{O}_2$	8.4×10^{12}	0.00	-4.49×10^3	[14]
$\text{O} + \text{I}_2 \rightarrow \text{I} + \text{IO}$	7.5×10^{13}	0.00	0.00	[14]
$\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{HI}$	1.9×10^{14}	0.00	1.71×10^5	[14]
$\text{O} + \text{IO} \rightarrow \text{I} + \text{O}_2$	8.4×10^{13}	0.00	0.00	[52]
$\text{HOI} + \text{H} \rightarrow \text{I} + \text{H}_2\text{O}$	6.0×10^8	1.55	1.05×10^4	[14]
$\text{I}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HOI} + \text{I}$	1.2×10^7	1.90	-1.20×10^4	[14]
$\text{OH} + \text{HI} \rightarrow \text{HOI} + \text{H}$	8.4×10^5	2.28	9.33×10^4	[28]
$\text{OH} + \text{I} \rightarrow \text{IO} + \text{H}$	1.5×10^{14}	0.00	2.68×10^5	[14]
$\text{HO}_2 + \text{I} \rightarrow \text{OH} + \text{IO}$	3.8×10^{13}	0.00	4.74×10^3	[14]
$\text{I} + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{I}_2 + \text{M}$	2.4×10^{14}	0.00	-6.27×10^3	[14]
$\text{I} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HI} + \text{M}$	2.0×10^{21}	-1.87	0.00	[14]
$\text{I} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HOI} + \text{M}$	1.0×10^{15}	0.00	0.00	[14]
$\text{HOI} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.2×10^5	0.43	1.41×10^5	[15]
$\text{Cs} + \text{HI} \rightarrow \text{CsI} + \text{H}$	9.3×10^9	1.56	-1.11×10^4	[53]

^a 三体反応については、 A の単位は $\text{cm}^6/\text{mol}^2\cdot\text{s}$

表 II (1)-6 (2/9) Cs-I-B-Mo-O-H系化学反応速度定数のデータ整備結果

気相中の化学反応	A^a ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)	n	E_a (J/mol)	Ref.
$\text{CsI} (+ \text{M}) \rightarrow \text{Cs} + \text{I} (+ \text{M})^b$	1.4×10^{13}	0.00	3.35×10^5	[15]
$\text{CsI} + \text{CsI} (+ \text{M}) \rightarrow \text{Cs}_2\text{I}_2 (+ \text{M})^b$	3.2×10^6	1.14	1.71×10^5	[15]
$\text{Cs} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CsOH} + \text{H}$	1.3×10^{11}	0.58	1.34×10^5	[15]
$\text{CsOH} + \text{HI} \rightarrow \text{CsI} + \text{H}_2\text{O}$	9.8×10^8	-0.41	1.19×10^5	[15]
$\text{CsI} + \text{OH} \rightarrow \text{I} + \text{CsOH}$	1.0×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{IO} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{OH}$	1.0×10^{10}	0.68	2.56×10^5	This work ^b
$\text{I}_2 + \text{CsOH} \rightarrow \text{HOI} + \text{CsI}$	1.4×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{IO} + \text{H} \rightarrow \text{O} + \text{HI}$	1.1×10^{17}	-1.57	1.75×10^4	This work ^b
$\text{IO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HI}$	5.7×10^2	3.27	9.07×10^4	This work ^b
$\text{IO} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HI}$	1.6×10^9	0.99	2.89×10^5	This work ^b
$\text{HOI} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HI}$	2.0×10^{12}	0.14	2.39×10^5	This work ^b
$\text{HOI} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{H}_2\text{O}$	9.6×10^7	1.18	1.83×10^5	This work ^b
$\text{IO} + \text{Cs} \rightarrow \text{O} + \text{CsI}$	2.2×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{I} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{IO} + \text{M}$	1.1×10^{17}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{CsOH} + \text{CsOH} + \text{M} \rightarrow \text{Cs}_2\text{O}_2\text{H}_2 + \text{M}$	1.4×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{I}_2$	1.5×10^4	2.41	1.72×10^6	This work ^b
$\text{HOI} + \text{Cs} \rightarrow \text{OH} + \text{CsI}$	2.2×10^{14}	1.00	4.19×10^4	This work ^b
$\text{HI} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HOI} + \text{M}$	1.2×10^{17}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{HOI} + \text{Cs} \rightarrow \text{I} + \text{CsOH}$	2.2×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{Cs} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CsOH} + \text{M}$	6.0×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{I}_2 + \text{Cs} \rightarrow \text{I} + \text{CsI}$	1.7×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{IO} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HOI} + \text{M}$	1.2×10^{17}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{IO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{I} + \text{H}_2\text{O}$	2.0×10^{11}	0.66	3.22×10^5	This work ^b

^a 三体反応については、 A の単位は $\text{cm}^6/\text{mol}^2\cdot\text{s}$

^b 本研究において第一原理計算を用いて評価した値

^c 第三体の効果は化学反応速度定数の中に組み込まれている [15]

表 II (1)-6 (3/9) Cs-I-B-Mo-O-H系化学反応速度定数のデータ整備結果

気相中の化学反応	A^a ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)	n	E_a (J/mol)	Ref.
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.5×10^9	1.14	4.20×10^2	[14]
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1.8×10^9	1.21	1.97×10^4	[14]
$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	5.1×10^4	2.67	2.63×10^4	[14]
$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	2.8×10^{11}	0.40	-3.09×10^3	[14]
$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{M}$	1.3×10^{15}	0.00	4.40×10^5	[34]
$\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{M}$	2.4×10^{15}	0.00	4.16×10^5	[14]
$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	6.7×10^7	1.77	-2.38×10^3	[14]
$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	9.1×10^8	1.47	5.81×10^4	[14]
$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	2.2×10^{11}	0.88	-2.70×10^2	[14]
$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.9×10^{13}	0.00	-2.08×10^3	[14]
$\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$	2.2×10^{14}	0.00	4.02×10^5	[35]
$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	1.8×10^{18}	-1.00	4.94×10^5	[14]
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	6.2×10^{17}	-0.80	0.00	[35]
$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	3.2×10^{13}	0.00	0.00	[35]
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	4.2×10^{14}	0.00	5.01×10^4	[35]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	1.8×10^{16}	0.00	1.80×10^5	[35]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	1.0×10^{13}	0.00	1.50×10^4	[35]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	1.7×10^{12}	0.00	1.57×10^4	[35]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	6.6×10^{11}	0.00	1.66×10^4	[35]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7.8×10^{12}	0.00	5.57×10^3	[35]
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$	2.0×10^{13}	-1.30	2.29×10^5	[15]
$\text{B} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BO} + \text{O}$	7.2×10^{13}	0.00	1.30×10^3	[31]
$\text{B} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{BO} + \text{M}$	1.1×10^{15}	-0.50	-8.33×10^3	[31]

^a 三体反応については、 A の単位は $\text{cm}^6/\text{mol}^2\cdot\text{s}$

表 II (1)-6 (4/9) Cs-I-B-Mo-O-H系化学反応速度定数のデータ整備結果

気相中の化学反応	A^a ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)	n	E_a (J/mol)	Ref.
$\text{BO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BO}_2 + \text{O}$	4.2×10^{12}	0.00	-2.13×10^3	[31]
$\text{BO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{BO}_2 + \text{M}$	1.1×10^{15}	0.00	-8.33×10^3	[31]
$\text{B} + \text{BO}_2 \rightarrow \text{BO} + \text{BO}$	3.6×10^{13}	0.00	0.00	[31]
$\text{BO} + \text{BO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{M}$	1.8×10^{13}	0.00	-8.33×10^3	[31]
$\text{BO}_2 + \text{BO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{O}$	6.0×10^{10}	0.00	4.16×10^4	[31]
$\text{B} + \text{OH} \rightarrow \text{BO} + \text{H}$	6.0×10^{13}	0.00	0.00	[31]
$\text{BO} + \text{OH} \rightarrow \text{BO}_2 + \text{H}$	2.4×10^{12}	0.00	0.00	[31]
$\text{BO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{M}$	3.6×10^{14}	0.00	-8.33×10^3	[31]
$\text{BO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}$	6.0×10^{10}	0.00	4.16×10^4	[30]
$\text{BO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{O}$	1.8×10^{12}	0.00	4.14×10^3	[31]
$\text{BO}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{M}$	1.8×10^{15}	0.00	-8.33×10^3	[31]
$\text{BO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}$	1.8×10^{12}	0.00	8.33×10^3	[31]
$\text{HBO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{BO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.2×10^{12}	0.00	8.33×10^3	[31]
$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{HBO}_2$	6.0×10^8	0.00	4.99×10^4	[31]
$\text{BO} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HBO} + \text{M}$	1.1×10^{15}	0.00	-8.33×10^3	[31]
$\text{BO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBO} + \text{H}$	4.5×10^1	3.53	1.32×10^4	[31]
$\text{BO} + \text{OH} \rightarrow \text{HBO} + \text{O}$	1.6×10^3	2.76	2.10×10^4	[31]
$\text{HBO} + \text{O} \rightarrow \text{BO}_2 + \text{H}$	4.8×10^{13}	0.00	2.10×10^4	[31]
$\text{HBO} + \text{OH} \rightarrow \text{BO} + \text{H}_2\text{O}$	4.8×10^{13}	0.00	0.00	[31]
$\text{HBO} + \text{OH} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}$	4.8×10^{13}	0.00	0.00	[31]
$\text{HBO} + \text{OH} \rightarrow \text{BO}_2 + \text{H}_2$	6.0×10^3	0.00	2.93×10^5	[31]
$\text{HBO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BO}_2 + \text{OH}$	6.0×10^3	0.00	2.93×10^5	[31]
$\text{HBO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{M}$	3.6×10^{20}	0.00	2.09×10^5	[31]

^a 三体反応については、 A の単位は $\text{cm}^6/\text{mol}^2\cdot\text{s}$

表 II (1)-6 (5/9) Cs-I-B-Mo-O-H系化学反応速度定数のデータ整備結果

気相中の化学反応	A^a ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)	n	E_a (J/mol)	Ref.
$\text{BO} + \text{BO} + \text{M} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_2 + \text{M}$	3.6×10^{13}	0.00	-8.33×10^3	[31]
$\text{B}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HBO} + \text{BO}$	6.0×10^{13}	0.00	0.00	[31]
$\text{B}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{BO} + \text{BO}_2$	3.6×10^{13}	0.00	0.00	[31]
$\text{B}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{BO} + \text{HBO}_2$	3.6×10^3	0.00	0.00	[31]
$\text{B}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{BO}_2 + \text{HBO}$	6.0×10^3	0.00	2.93×10^5	[31]
$\text{B}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BO}_2 + \text{BO}_2$	6.0×10^3	0.00	3.35×10^5	[31]
$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBO} + \text{H}$	2.4×10^{14}	0.00	1.12×10^4	[31]
$\text{HBO} + \text{BO}_2 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{BO}$	1.8×10^{12}	0.00	4.14×10^3	[31]
$\text{HBO} + \text{BO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}$	1.8×10^{12}	0.00	4.14×10^3	[31]
$\text{HBO}_2 + \text{BO} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}$	4.8×10^{12}	0.00	0.00	[31]
$\text{B} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{BH} + \text{M}$	1.1×10^{15}	0.00	-8.33×10^3	[30]
$\text{B} + \text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{BH}_2 + \text{M}$	1.1×10^{11}	0.00	0.00	[30]
$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BOH} + \text{H}$	4.8×10^{12}	0.00	0.00	[30]
$\text{B} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{BOH} + \text{M}$	1.1×10^{15}	0.00	-8.33×10^3	[30]
$\text{BH} + \text{O} \rightarrow \text{BO} + \text{H}$	1.0×10^{13}	0.00	0.00	[30]
$\text{BH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HBO} + \text{O}$	3.0×10^{13}	0.00	1.00×10^4	[30]
$\text{BH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBO} + \text{H}_2$	3.0×10^{12}	0.00	1.59×10^3	[30]
$\text{BH} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HBO} + \text{M}$	1.1×10^{15}	0.00	-8.33×10^3	[30]
$\text{BH} + \text{OH} \rightarrow \text{HBO} + \text{H}$	3.0×10^{13}	0.00	1.00×10^4	[30]
$\text{BH} + \text{BO}_2 \rightarrow \text{HBO} + \text{BO}$	9.0×10^{11}	0.00	1.00×10^4	[30]
$\text{BH} + \text{BO} \rightarrow \text{HBO} + \text{B}$	9.0×10^{11}	0.00	1.00×10^4	[30]
$\text{BH} + \text{HBO}_2 \rightarrow \text{HBO} + \text{HBO}$	3.0×10^{12}	0.00	1.59×10^3	[30]

^a 三体反応については、 A の単位は $\text{cm}^6/\text{mol}^2\cdot\text{s}$

表 II (1)-6 (6/9) Cs-I-B-Mo-O-H系化学反応速度定数のデータ整備結果

気相中の化学反応	A^a ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)	n	E_a (J/mol)	Ref.
$\text{BH}_2 + \text{BO} \rightarrow \text{HBO} + \text{BH}$	6.0×10^{11}	0.00	0.00	[30]
$\text{BH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HBO} + \text{H}$	1.0×10^{13}	0.00	0.00	[30]
$\text{BH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{BH} + \text{OH}$	1.0×10^{13}	0.00	0.00	[30]
$\text{BH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{BH} + \text{H}_2\text{O}$	5.0×10^{12}	0.00	0.00	[30]
$\text{HBO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{O}$	4.8×10^{10}	0.00	0.00	[30]
$\text{HBO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}_2$	4.8×10^{10}	0.00	0.00	[30]
$\text{HBO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{OH}$	4.8×10^{10}	0.00	0.00	[30]
$\text{BO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BOH} + \text{H}$	4.5×10^1	3.53	1.32×10^4	[30]
$\text{BOH} + \text{M} \rightarrow \text{HBO} + \text{M}$	3.6×10^{13}	0.00	9.79×10^4	[30]
$\text{BOH} + \text{BO}_2 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{BO}$	4.2×10^{12}	0.00	-2.12×10^3	[30]
$\text{BOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{O}$	4.2×10^{12}	0.00	-2.12×10^3	[30]
$\text{BOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}$	2.4×10^{12}	0.00	0.00	[30]
$\text{BOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}_2$	6.0×10^{10}	0.00	4.16×10^4	[30]
$\text{BOH} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{M}$	1.1×10^{15}	0.00	-8.33×10^3	[30]
$\text{BOH} + \text{O} \rightarrow \text{BO}_2 + \text{H}$	4.8×10^{13}	0.00	0.00	[30]
$\text{BOH} + \text{HBO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$	4.8×10^{10}	0.00	0.00	[30]
$\text{BOH} + \text{OH} \rightarrow \text{BO} + \text{H}_2\text{O}$	4.8×10^{13}	0.00	0.00	[30]
$\text{BOH} + \text{O} \rightarrow \text{BO} + \text{OH}$	4.8×10^{13}	0.00	0.00	[30]
$\text{BO}_2 + \text{BH} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{B}$	1.8×10^{12}	0.00	4.14×10^3	[30]
$\text{BO}_2 + \text{BH}_2 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{BH}$	1.8×10^{12}	0.00	4.14×10^3	[30]
$\text{HBO}_2 + \text{HBO} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$	4.8×10^{10}	0.00	0.00	[30]
$\text{B}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{BOH} + \text{BO}$	3.6×10^{13}	0.00	0.00	[30]
$\text{B}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}$	6.0×10^{11}	0.00	0.00	[30]

^a 三体反応については、 A の単位は $\text{cm}^6/\text{mol}^2\cdot\text{s}$

表 II (1)-6 (7/9) Cs-I-B-Mo-O-H系化学反応速度定数のデータ整備結果

気相中の化学反応	A^a ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)	n	E_a (J/mol)	Ref.
$\text{B}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$	6.0×10^{10}	0.00	0.00	[30]
$\text{B}_2\text{O}_2 + \text{BO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BO}$	6.0×10^{12}	0.00	0.00	[30]
$\text{BO} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{BO}_2$	2.4×10^5	2.23	8.51×10^4	This work ^b
$\text{H}_2\text{BO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}$	3.1×10^8	0.71	5.35×10^4	This work ^b
$\text{B} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{BOH} + \text{H}_2\text{BO}_2$	1.3×10^{12}	1.01	2.62×10^4	This work ^b
$\text{H}_2\text{BO}_2 + \text{H}_2\text{BO}_2 \rightarrow \text{BOH} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1.3×10^3	1.96	0.00	This work ^b
$\text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{M}$	8.8×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{B} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{HBO} + \text{H}_2\text{BO}_2$	2.9×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{H}_2\text{BO}_2 + \text{H}_2\text{BO}_2 \rightarrow \text{HBO} + \text{H}_3\text{BO}_3$	3.2×10^0	2.92	0.00	This work ^b
$\text{H}_2\text{BO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{M}$	8.8×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{CsBO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{Cs}$	1.2×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{BO} + \text{CsBO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Cs}$	1.9×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{B} + \text{CsBO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_2 + \text{Cs}$	1.5×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{BO}_2 + \text{Cs} + \text{M} \rightarrow \text{CsBO}_2 + \text{M}$	2.2×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{H}_2\text{BO}_2 + \text{Cs} \rightarrow \text{CsBO}_2 + \text{H}_2$	3.4×10^{17}	-0.73	2.49×10^4	This work ^b
$\text{Mo} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{MoO} + \text{M}$	2.1×10^{17}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{M}$	5.7×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{MoO}_3 + \text{M}$	4.5×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_3 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{MoO}_4 + \text{M}$	2.9×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{Mo} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO} + \text{O}$	2.6×10^{15}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{O}$	7.0×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_3 + \text{O}$	5.5×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_4 + \text{O}$	4.5×10^{15}	1.00	8.10×10^5	This work ^b

^a 三体反応については、 A の単位は $\text{cm}^6/\text{mol}^2\cdot\text{s}$

^b 本研究において第一原理計算を用いて評価した値

表 II (1)-6 (8/9) Cs-I-B-Mo-O-H 系化学反応速度定数のデータ整備結果

気相中の化学反応	A^a ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)	n	E_a (J/mol)	Ref.
$\text{Mo} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO} + \text{H}_2$	2.6×10^{15}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2$	7.0×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_3 + \text{H}_2$	5.5×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_4 + \text{H}_2$	4.0×10^{15}	1.00	7.63×10^5	This work ^b
$\text{Mo} + \text{OH} \rightarrow \text{MoO} + \text{H}$	2.6×10^{15}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO} + \text{OH} \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}$	7.0×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{MoO}_3 + \text{H}$	5.5×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{MoO}_4 + \text{H}$	9.3×10^{15}	1.00	7.08×10^5	This work ^b
$\text{MoO}_3 + \text{MoO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{Mo}_2\text{O}_6 + \text{M}$	2.2×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{Mo}_2\text{O}_6 + \text{MoO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{Mo}_3\text{O}_9 + \text{M}$	2.2×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{Mo}_3\text{O}_9 + \text{MoO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{Mo}_4\text{O}_{12} + \text{M}$	2.2×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{Mo}_4\text{O}_{12} + \text{MoO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{Mo}_5\text{O}_{15} + \text{M}$	2.2×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_3 + \text{CsOH} \rightarrow \text{CsMoO}_4 + \text{H}$	1.3×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_4 + \text{Cs} + \text{M} \rightarrow \text{CsMoO}_4 + \text{M}$	1.6×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_4 + \text{CsOH} \rightarrow \text{CsMoO}_4 + \text{OH}$	1.8×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_4 + \text{CsI} \rightarrow \text{CsMoO}_4 + \text{I}$	1.9×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoO}_4 + \text{CsBO}_2 \rightarrow \text{CsMoO}_4 + \text{BO}_2$	1.9×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{CsMoO}_4 + \text{Cs} + \text{M} \rightarrow \text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{M}$	5.5×10^{15}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{CsMoO}_4 + \text{CsOH} \rightarrow \text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{OH}$	4.4×10^{13}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{CsMoO}_4 + \text{CsI} \rightarrow \text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{I}$	6.7×10^{13}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{CsMoO}_4 + \text{CsBO}_2 \rightarrow \text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{BO}_2$	1.2×10^{14}	1.00	6.43×10^3	This work ^b
$\text{Mo} + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{MoI} + \text{M}$	3.9×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{MoI} + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{MoI}_2 + \text{M}$	1.5×10^{16}	2.00	0.00	This work ^b

^a 三体反応については、 A の単位は $\text{cm}^6/\text{mol}^2\cdot\text{s}$

^b 本研究において第一原理計算を用いて評価した値

表 II (1)-6 (9/9) Cs-I-B-Mo-O-H 系化学反応速度定数のデータ整備結果

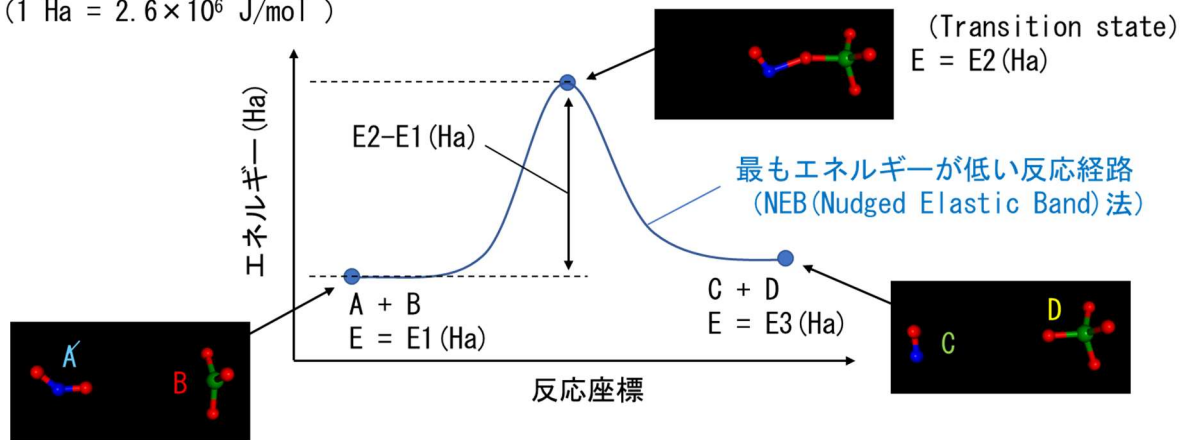
気相中の化学反応	A^a ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)	n	E_a (J/mol)	Ref.
$\text{MoI}_2 + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{MoI}_3 + \text{M}$	9.1×10^{15}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{MoI}_3 + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{MoI}_4 + \text{M}$	9.8×10^{15}	2.00	0.00	This work ^b
$\text{Mo} + \text{I}_2 \rightarrow \text{MoI} + \text{I}$	2.3×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoI} + \text{I}_2 \rightarrow \text{MoI}_2 + \text{I}$	1.1×10^{14}	1.00	2.22×10^5	This work ^b
$\text{MoI}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{MoI}_3 + \text{I}$	1.2×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoI}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{MoI}_4 + \text{I}$	1.2×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{Mo} + \text{HI} \rightarrow \text{MoI} + \text{H}$	4.8×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoI} + \text{HI} \rightarrow \text{MoI}_2 + \text{H}$	5.8×10^{15}	1.00	3.76×10^5	This work ^b
$\text{MoI}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{MoI}_3 + \text{H}$	1.1×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoI}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{MoI}_4 + \text{H}$	5.8×10^{15}	1.00	1.16×10^5	This work ^b
$\text{Mo} + \text{CsI} \rightarrow \text{MoI} + \text{Cs}$	1.4×10^{14}	1.00	4.38×10^4	This work ^b
$\text{MoI} + \text{CsI} \rightarrow \text{MoI}_2 + \text{Cs}$	1.1×10^{14}	1.00	4.28×10^5	This work ^b
$\text{MoI}_2 + \text{CsI} \rightarrow \text{MoI}_3 + \text{Cs}$	4.3×10^{13}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoI}_3 + \text{CsI} \rightarrow \text{MoI}_4 + \text{Cs}$	1.2×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{Mo} + \text{IO} \rightarrow \text{MoI} + \text{O}$	6.5×10^{13}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoI} + \text{IO} \rightarrow \text{MoI}_2 + \text{O}$	1.5×10^{15}	1.00	2.51×10^5	This work ^b
$\text{MoI}_2 + \text{IO} \rightarrow \text{MoI}_3 + \text{O}$	1.0×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoI}_3 + \text{IO} \rightarrow \text{MoI}_4 + \text{O}$	1.7×10^9	0.44	3.67×10^3	This work ^b
$\text{Mo} + \text{HOI} \rightarrow \text{MoI} + \text{OH}$	2.1×10^{13}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoI} + \text{HOI} \rightarrow \text{MoI}_2 + \text{OH}$	1.5×10^{15}	1.00	2.65×10^5	This work ^b
$\text{MoI}_2 + \text{HOI} \rightarrow \text{MoI}_3 + \text{OH}$	1.1×10^{14}	1.00	0.00	This work ^b
$\text{MoI}_3 + \text{HOI} \rightarrow \text{MoI}_4 + \text{OH}$	1.5×10^{15}	1.00	4.34×10^3	This work ^b

^a 三体反応については、 A の単位は $\text{cm}^6/\text{mol}^2\cdot\text{s}$

^b 本研究において第一原理計算を用いて評価した値

理論計算のイメージ (A + B => C + Dの例)

(1 Ha = 2.6 × 10⁶ J/mol)



各状態での分配関数

$$k = \left(\frac{RT}{h}\right) \times \frac{Q_{TS}(T)}{Q_A(T) \times Q_B(T)} \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

化学反応速度定数

活性化エネルギー

図 II (1)-1 第一原理計算を用いた遷移状態解析の概念図

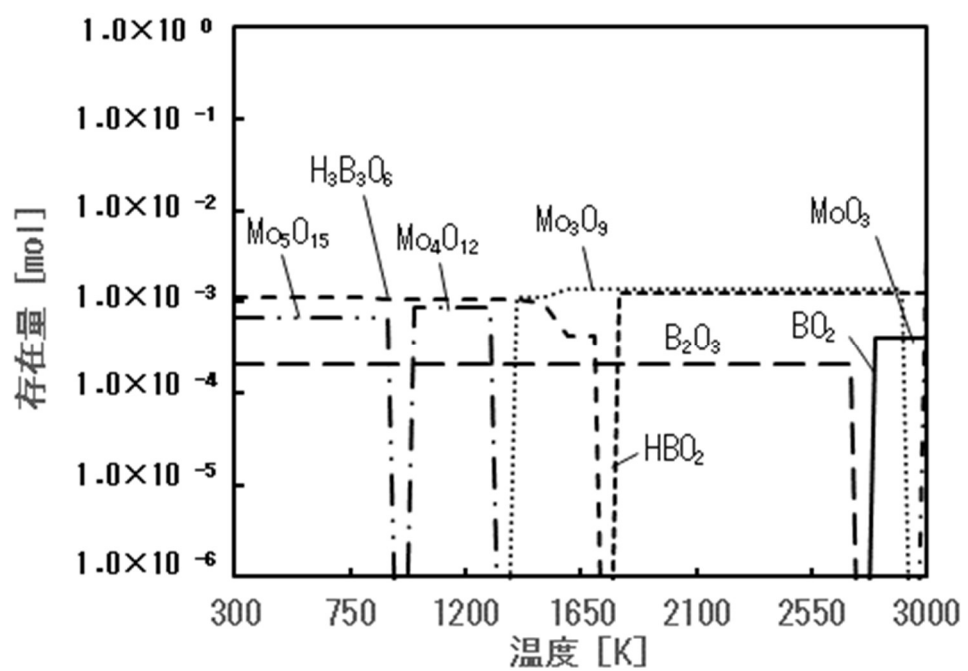
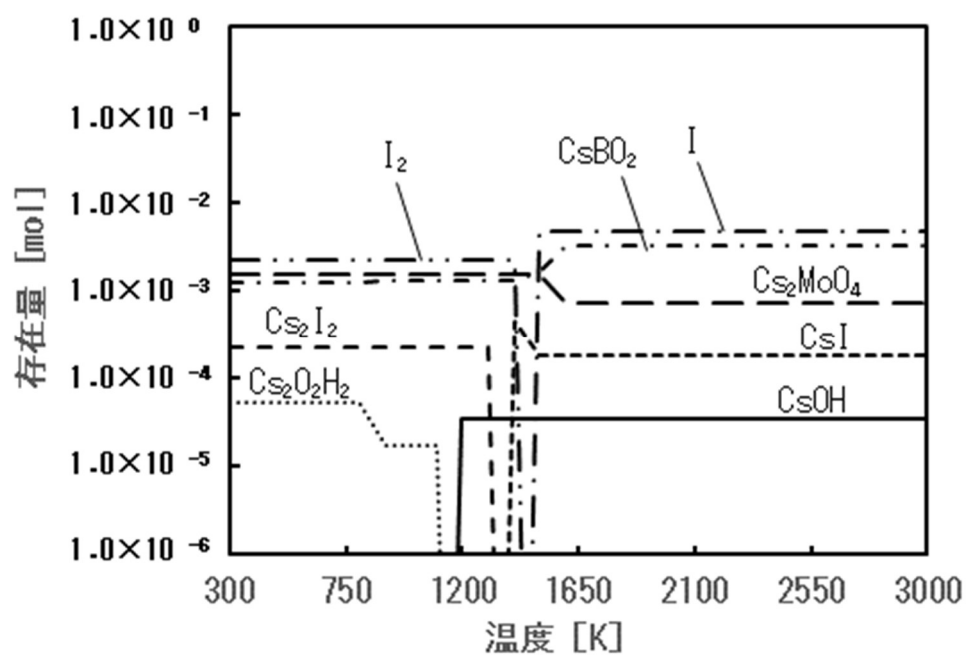


図 II (1)-2 化学種のスクリーニングのための熱力学平衡計算結果の一例 (Case 1)

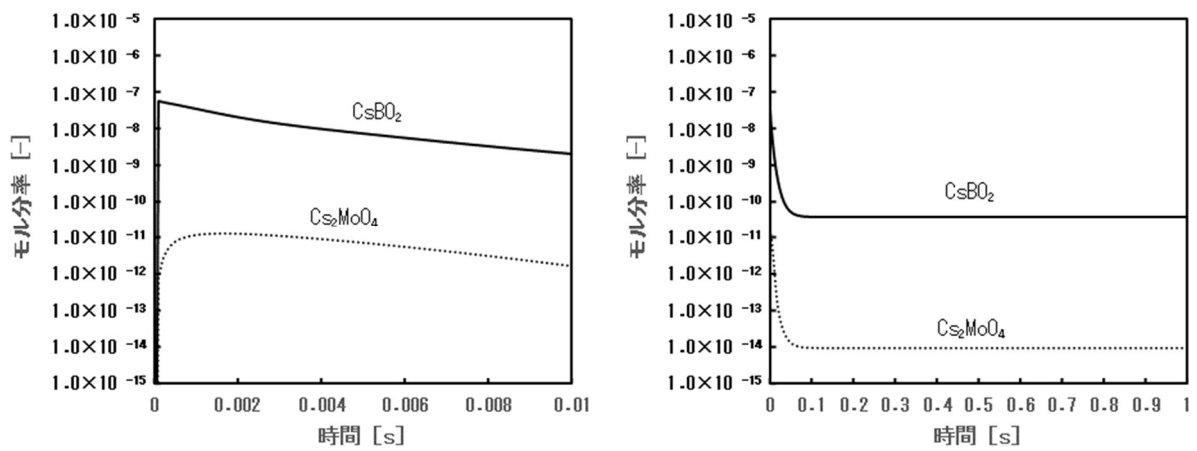


図 II (1)-3 代表的な化学種のモル分率の時間変化 (Cs-I-B-Mo-O-H系、2000 K)

(左 : ~0.01 s、右 : ~1 s)

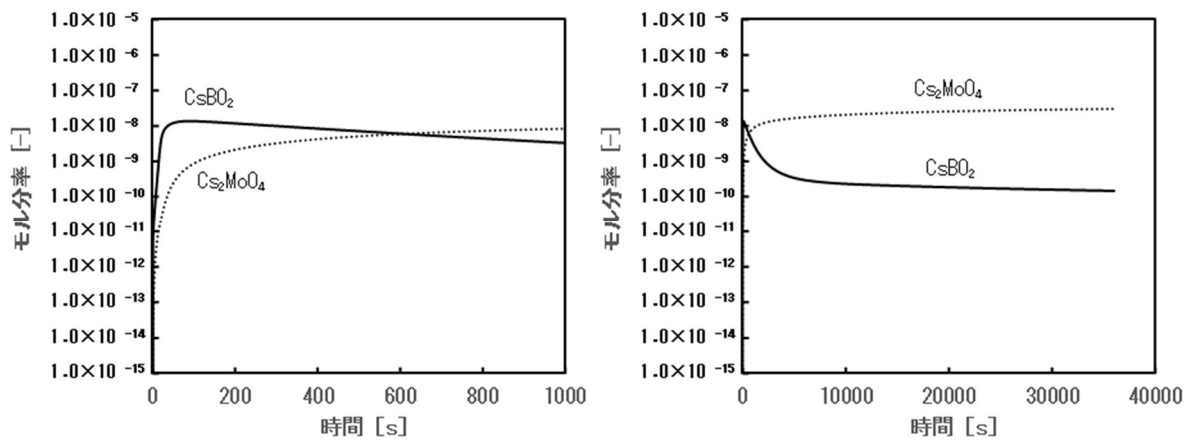


図 II (1)-4 代表的な化学種のモル分率の時間変化 (Cs-I-B-Mo-O-H系、1000 K)

(左 : ~1000 s、右 : ~40000 s)

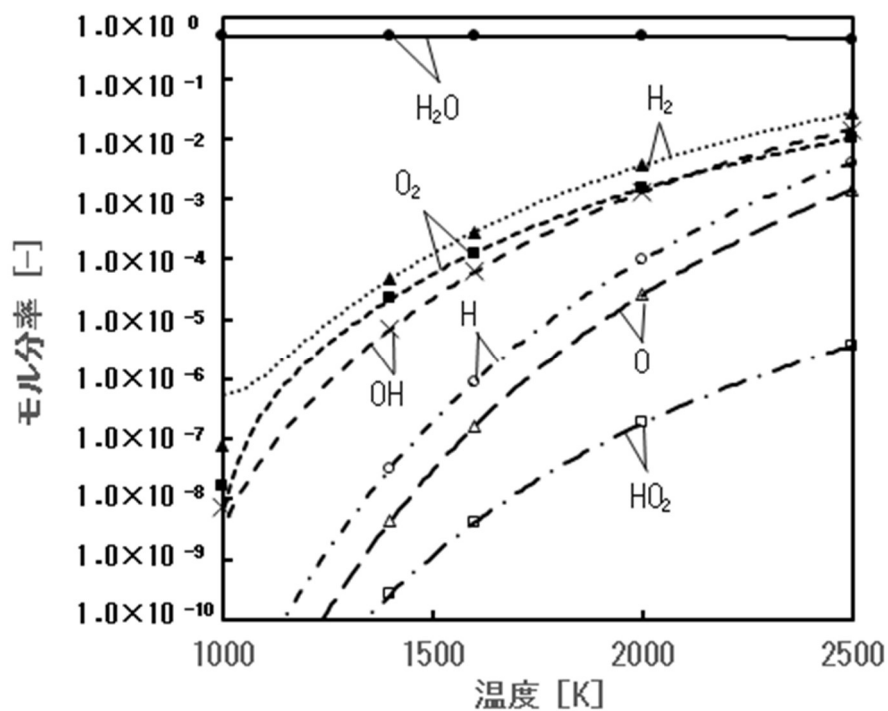


図 II (1)-5 化学反応計算と熱力学平衡計算との平衡組成比較 (O-H 化学種)

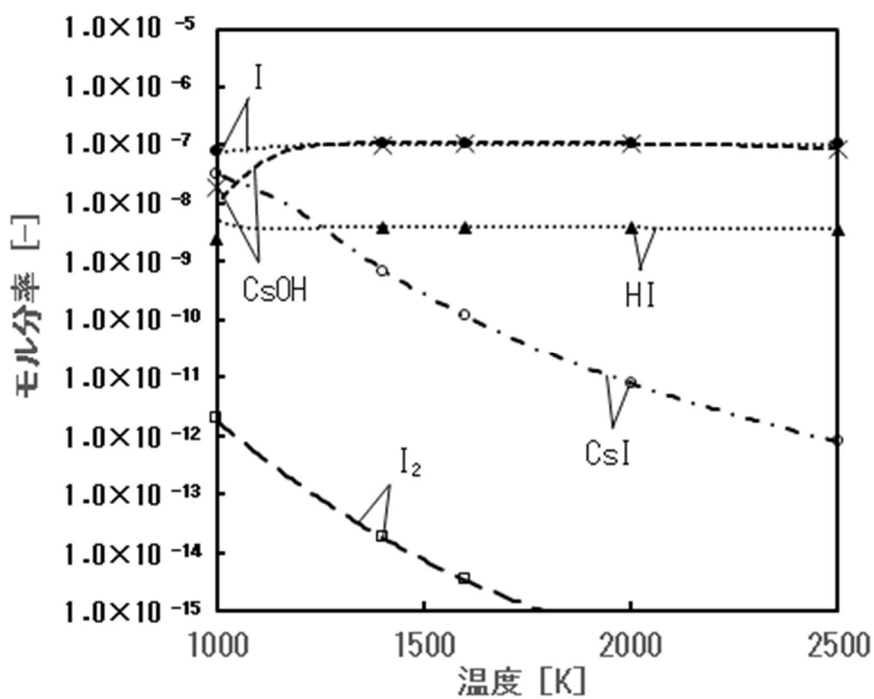


図 II (1)-6 化学反応計算と熱力学平衡計算との平衡組成比較 (Cs-I-O-H 化学種)

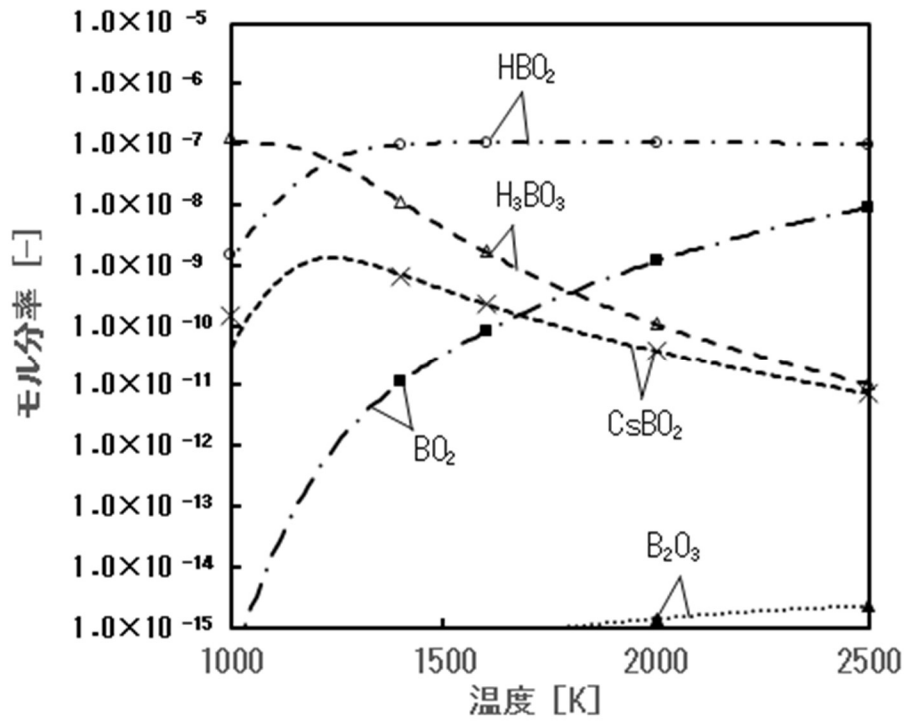


図 II (1)-7 化学反応計算と熱力学平衡計算との平衡組成比較 (Cs-I-B-O-H 化学種)

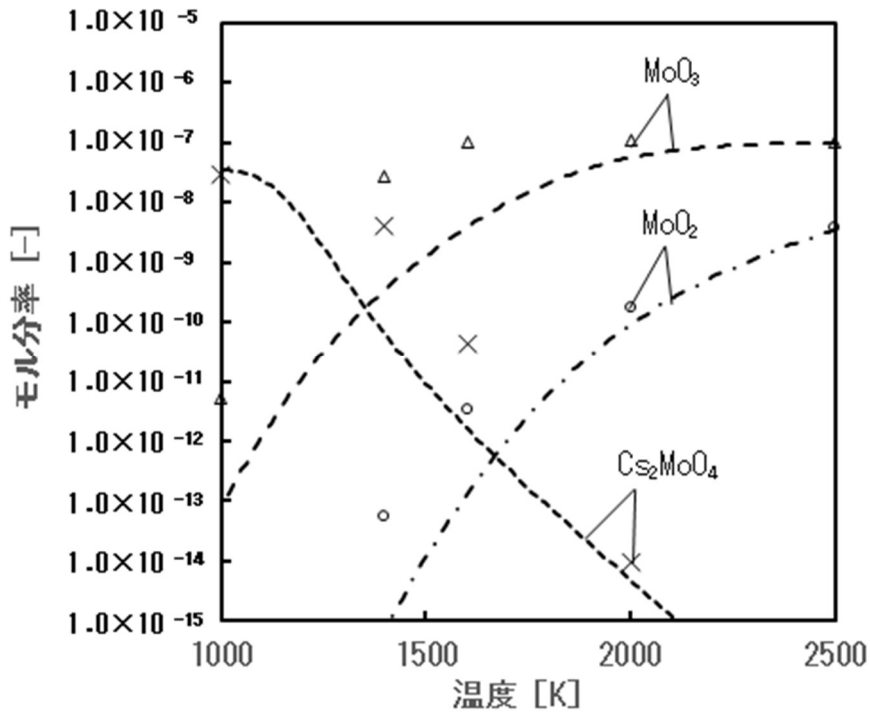


図 II (1)-8 化学反応計算と熱力学平衡計算との平衡組成比較 (Cs-I-B-Mo-O-H 化学種)

1.4. 1. の参考文献

- [1] I. Weber, et al., “福島第一原子力発電所の廃炉戦略立案への OECD/NEA のサポート（仮訳）”, NEA News, No. 35.1, OECD/NEA, 2017.
http://www.jaif.or.jp/paper_db/member-melmag/nea_news/nea-support-1f-dd.pdf
- [2] S. Suehiro S, et al., Development of the source term PIRT based on findings during Fukushima Daiichi NPPs accident, Nucl Eng Des., vol.286, 163-174, 2015.
- [3] W. Klein-Heßling, et al., Conclusions on severe accident research priorities, Ann. Nucl. Energy., vol.74, 4-11, 2014.
- [4] W. Klein-Heßling, et al., Ranking of severe accident research priorities, Proceedings of ERMSAR-2012, 2012 March 21-23, Cologne (Germany), 2012.
- [5] T. Haste T, et al., SARNET integrated European severe accident research - conclusions in the source term area, Nucl. Eng. Des., vol.239, 3116-3131, 2009.
- [6] D. Magallon, et al., European expert network for the reduction of uncertainties in severe accident safety issues (EURSAFE), Nucl. Eng. Des., vol.235, 309-346, 2005.
- [7] L. Soffer, et al., Accident source terms for light-water nuclear power plants., NUREG-1465, US Nuclear Regulatory Commission (US), 1995.
- [8] J. McFarlane, et al., Chemical speciation of iodine source term to containment, Nucl. Technol., vol.138, 162-178, 2002.
- [9] K. Minato, Thermodynamic analysis of cesium and iodine behavior in severe light water reactor accidents, J. Nucl. Mater., vol.185, 154-758, 1991.
- [10] S. Miwa, et al., Prediction of the effects of boron release kinetics on the vapor species of cesium and iodine fission products, Prog. Nucl. Energy., vol.92, 254-259, 2016.
- [11] F. G. Di Lemma, et al., Surface analyses of cesium hydroxide chemisorbed onto type 304 stainless steel, Nucl. Eng. Des., vol.305, 411-420, 2016.
- [12] F. G. Di Lemma, et al., Experimental investigation of the influence of Mo

- contained in stainless steel on Cs chemisorption behavior, *J. Nucl. Mater.* Vol.484, 174–182, 2017.
- [13] I. Sato, et al., Influence of boron vapor on transport behavior of deposited CsI during heating test simulating a BWR severe accident condition, *J. Nucl. Mater.*, vol.461, 22–28, 2015.
- [14] L. Cantrel, et al., Advances in mechanistic understanding of iodine behavior in PHEBUS-FP tests with the help of ab initio calculations, *Ann. Nucl. Energy.*, vol. 61, 170–178, 2013.
- [15] L. Cantrel, et al., Reaction kinetics of a fission-product mixture in a steam-hydrogen carrier gas in the Phebus primary circuit, *Nucl. Technol.*, vol.144, 1-15, 2003.
- [16] M. Gouëllou, et al., A scoping study of the chemical behavior of cesium iodide in the presence of boron in the condensed phase (650 °C and 400 °C) under primary circuit conditions, *Nucl. Technol.*, vol.203, 66–84, 2018.
- [17] Miwa S, et al., Research program for the evaluation of fission product and actinide release behaviour focusing on their chemical forms, *Ener. Proc.* Vol.71, 168–181, 2015.
- [18] N. Miyahara, et al., Development of experimental and analytical technologies for fission product chemistry under LWR severe accident condition, *Proceedings of WRFPM-2017*, 2017 Sep 10–14, Jeju Island (Korea), 2017.
- [19] S. Miwa S, et al., Development of fission product chemistry database ECUME for the LWR severe accident, *Mech. Eng. J.*, vol.7, 19–00537, 2020.
- [20] R. O. Gauntt, et al., MELCOR computer code manuals: primer and user's guide version 1.8.5, NUREG/CR-6119, Sandia National Laboratories (US), 2005.
- [21] M. Kajimoto, et al., Development of THALES-2, a computer code for coupled thermal-hydraulics and fission product transport analyses for severe accident at LWRs and its application to analysis of fission product

- revaporization phenomena, Proceedings of Int. Topical Mtg. on Safety of Thermal Reactors, 1991 July 21–25, Portland (US), 1991.
- [22] K. Abe, et al., Overview of development and application of THALES code system for analyzing progression of core meltdown accident of LWRs. Proceedings of 2nd Int. Topical Mtg. on Nuclear Power Plant Thermal Hydraulics and Operations, 1986 Apr 15–17, Tokyo (Japan), 1986.
- [23] H. Ujita, et al., Development of severe accident analysis code SAMPSON in IMPACT project, J. Nucl. Sci. Technol., vol.36, 1076-1088, 1999.
- [24] B. Sundman, et al., The thermo-calc databank system, Calphad, vol.9, 153–190, 1985.
- [25] A. T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, Calphad, vol.15, 317–425, 1991.
- [26] A. Bujan, et al., ASTEC V2.0 computational evaluation of source term and its chemical forms under accidental conditions during mid-loop operation, Prog. Nucl. Energy., vol.53, 438–448, 2011.
- [27] M. Valiev, et al., NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations, Comput. Phys. Comm., vol.181, 1147–1489, 2010.
- [28] B. Xerri, et al., Ab initio calculations and iodine kinetic modeling in the reactor coolant system of a pressurized water reactor in case of severe nuclear accident. Comput. Theor. Chem., vol.990, 194-208, 2012.
- [29] R. A. Yetter, et al., Kinetics of high-temperature B/O/H/C chemistry, Comb. Flame., Vol.83, 43–62, 1991.
- [30] L. Pasternack, Gas-phase modeling of homogeneous boron/oxygen/hydrogen/carbon combustion, Comb. Flame., vol.90, 259–268, 1992.
- [31] R. C. Brown, et al., Gas phase kinetic modeling and sensitivity analysis of B/H/O/C/F combustion systems, ARI-RR-964, Office of Naval Research (US), 1993.
- [32] W. C. Gardiner Jr., Combustion chemistry, Springer-Verlag (New York), 4. Rate Coefficients in the C/H/O System, 197-360, 1984.

- [33] W. Tsang, et al., Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds., J. Phys. Chem. Ref. Data., vol.15, 1087–1222, 1986.
- [34] D. L. Baulch, et al., Evaluated kinetic data for combustion modelling, J. Phys. Chem. Ref. Data., vol.21, 411–734, 1992.
- [35] D. L. Baulch, et al., Evaluated kinetic data for combustion modelling Suppleme I, J. Phys. Chem. Ref. Data., vol.23, 847–1033, 1994.
- [36] N. González-García, et al., Searching for saddle points by using the nudged elastic band method: an implementation for gas-phase systems, J. Chem. Theory. Comput., vol.2, 895–904, 2006.
- [37] O. K. Rice, et al., Theories of unimolecular gas reactions at low pressures, J. Am. Chem. Soc., vol.49, 1617–1629, 1927.
- [38] L. S. Kassel, Studies in homogeneous gas reactions. II. Introduction of quantum theory, J. Phys. Chem., vol.32, 1065–1079, 1928.
- [39] ANSYS CHEMKIN 17.0 (15151), ANSYS Reaction Design, San Diego, 2016.
- [40] W. Krauss, et al., TG-rig tests (thermal balance) on the oxidation of B₄C, FZKA 6883, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (Germany), 2003.
- [41] N. Girault, et al. Towards a better understanding of iodine chemistry in RCS of nuclear reactors, Proceedings of ERMSAR-2007, 2007 June 12–14, Karlsruhe (Germany), 2007.
- [42] A-C. Grégoire, et al., Studies on the role of molybdenum on iodine transport in the RCS in nuclear severe accident conditions, Ann. Nucl. Energy., Vol.78, 117–129, 2015.
- [43] R. O. Gauntt, Synthesis of VERCORS and phebus data in severe accident codes and applications, SAND2010–1633, Sandia National Laboratories (US), 2010.
- [44] F. Weigend, et al, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy, Phys. Chem. Chem. Phys., vol.7, 3297–3305, 2005.
- [45] D. Rappoport, et al., Property-optimized Gaussian basis sets for molecular

- response calculations, *J. Chem. Phys.*, vol.133, 134105, 2010.
- [46] D. Andrae, et al., Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements, *Theor. Chim. Acta.*, vol.77, 123-141, 1990.
- [47] K. A. Peterson, et al., Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16-18 elements, *J. Chem. Phys.*, vol.119, 11113-11123, 2003.
- [48] T. Leininger, et al., The accuracy of the pseudopotential approximation: non-frozen-core effects for spectroscopic constants of alkali fluorides XF (X = K, Rb, Cs), *Chem. Phys. Lett.*, vol.255, 274-280, 1996.
- [49] Y. Zhao, et al., A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, *J. Chem. Phys.*, vol.125, 194101, 2006.
- [50] S. Canneaux, et al., Theoretical study of the gas-phase reactions of iodine atoms (2P_{3/2}) with H₂, H₂O, HI, and OH, *J. Phys. Chem. A.*, vol.114, 9270-9288, 2010.
- [51] G. Hammaecher, et al., A theoretical study of the H-abstraction reactions from HOI by moist air radiolytic products (H, OH, and O (3P)) and iodine atoms (2P_{3/2}), *J. Phys. Chem. A.*, vol.115, 6664-6674, 2011.
- [52] R. Atkinson, et al., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume III - gas phase reactions of inorganic halogens, *Atmos. Chem. Phys.*, vol.7, 981-1191, 2007.
- [53] K. Šulková, et al., Gas-phase reactivity of cesium-containing species by quantum chemistry, *J. Phys. Chem. A.*, vol.119, 9373-9384, 2015.

2. CsI の移行挙動再現実験

SA 時の高温領域 (RCS) における Cs 及び I 等の FP 化学挙動は、B や Mo の影響に加え、気相-固相反応や反応速度論の影響など非常に複雑であり、その複雑な化学挙動の評価を可能とするため、FP 化学データベース ECUME の構築を目指した研究を実施していることは 1 章で述べた。1 章では、その取り組みの一環として、Cs-I-B-Mo-O-H 系の化学反応速度定数のデータベースの初版を構築した内容について述べたが、このデータベースは、実験結果と解析の比較に基づく検証と改良を継続的に実施していく必要がある。

本章では、1 章で構築した FP 化学データベースの一部 (本データベースの基礎となる Cs-I-O-H 系化学反応の部分) の検証及び改良に資するための実験データを取得した結果について述べる。1 章で述べた通り、取り扱うべき化学反応の数は膨大であり、その 1 つ 1 つを検証することは現実的ではない。また、FP 化学挙動は、RCS (高温領域) から PCV (低温領域) に移行する間に、凝縮によるエアロゾル化やエアロゾルの成長、壁面への付着など複雑な物理化学現象に影響される。従って、より信頼性の高い FP 化学データベースを構築するためには、その検証及び改良において、これらの複雑な物理化学挙動を考慮する必要がある。これらのことから、本研究では、JAEA にて開発された FP 放出移行挙動再現実験装置 (TeRRa: Test-bench for FP Release and tRansport) [1] を用いて、SA 時の RCS における FP の放出移行挙動の再現実験を実施した。

TeRRa は、加熱炉と温度勾配管 (以下、「TGT」という) を組み合わせた装置であり、TGT の各温度領域における沈着物や浮遊物の物理化学形態に対して、様々な分析を行うことができる。これまでに、Cs-I-B-Mo-O-H 系の FP 化学データベースを検証するために必須である B の物理化学挙動に係るデータを取得した実績がある [2]。

本章では、代表的な Cs-I-O-H 系の化学種として、CsI に着目した。これは、CsI が B や Mo が存在する条件においても、I を含む主要な化学種であり [3]、沈着物の Cs/I 比や化学反応によって生成したガス状 I の量を分析することによって、CsI の化学反応がどの程度進行したかの分析が容易であるため、Cs-I-O-H 系化学反応の分析に適しているためである。不活性雰囲気又は水蒸気雰囲気の温度勾配下における CsI の移行挙動については、これまでに多くの研究が実施されている [4-7]。いくつかの実験においては、ガス状 I の生成が確認されている [4, 7] が、各温度領域における Cs 及び I の物理化学形態の分析が不足しており、CsI の RCS 中の移行に係る物理化学挙動は、十分に解明されているとは言えない。従って、本研究では、主に CsI の化学反応 (=ガス状 I の生成) メカニズムに着目し、RCS 中

の CsI 移行挙動の詳細な分析を実施した。

2.1. 実験方法

2.1.1. 実験装置

図 II (2)-1 に実験装置 TeRRa の全体概要及び基本仕様を示す。TeRRa は高周波誘導加熱炉及び電気抵抗炉の 2 つの加熱炉と、その下流側に接続された TGT から構成され、蒸気又はエアロゾル状の FP、構造材成分 (B 等) が移行する流路は円筒状の直管となっている (以下、「FP 流路」という)。カーボンサセプタ (長さ 100 mm) を備えた高周波誘導加熱炉と電気抵抗炉 (長さ 200 mm) は内径 37.2 mm のアルミナ管を外側から加熱し、これらの領域で模擬 FP、構造材が蒸発する。TGT (長さ 1300 mm) は 1000 K~400 K の直線的な温度勾配を持ち [1]、SA 時の RCS 温度条件を模擬している。これらの加熱炉間での温度低下を防止するため、アルミナ管の加熱されていない部分には断熱材が設置されている。

今回の実験では、TGT に 13 個のサンプリング管 (内径 39.4 mm、長さ 100 mm) 及び 33 個のクーポン (10 mm×10 mm、厚さ 1 mm) を設置した。これらは RCS における主要な材質 [8] の 1 つである SUS-304L 製である。クーポンは、温度の高い位置に設置されたものから順に、No. 1~33 の番号を振った。温度勾配管の出口には、TGT 下流まで移行してきた浮遊エアロゾルを捕集するため、SUS-316 製の金属繊維焼結フィルタ (濾過精度 1 μm 以下) 及びポリフッ化ビニリデン (PVDF) エアロゾルフィルタ (Merck、孔径 0.22 μm) が設置されている。また、その下流には、生成したガス状 I を捕集するため、0.2 mol/L の NaOH と、0.02 mol/L の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の混合溶液 (以下、「溶液トラップ」という) が設置されている。これらの多様な設備によって、後述する TGT 内の沈着物や TGT 出口まで移行した浮遊物の加熱後分析が可能となる。

更に、TeRRa は、TGT の 1000 K から 400 K までの 100 K の温度領域ごとに 7 か所の抜き出しラインを持つ。抜き出されたガスは、後述のエアロゾル計測及びインパクトによる捕集に適した流量とするために希釈される。抜き出しラインでは、抜き出されたガス中の浮遊物質に対して、オンラインの光学式エアロゾルスペクトロメータ (PALAS、welas[®] digital 2000) による粒径分布の測定及び 7 段のインパクト (東京ダイレック、MAIS-7)、バックアップフィルタ (ADVANTEC、孔径 0.1 μm) 及び 2 段の溶液トラップ (TGT 出口と同じ溶液) による捕集が可能である。エアロゾルスペクトロメータによる粒径の測定レンジは 0.2 μm から 10 μm (幾何学粒径) であり、ポリスチレンラテックス (以下、「PSL」という) に

よって校正されている。インパクタの1~7段目のカットオフ粒径（以下、「Dp50」という）は、それぞれ5.6 μm 、2.8 μm 、1.4 μm 、0.48 μm 、0.24 μm 及び0.07 μm （いずれも幾何学粒径）である。なお、Dp50とは、粒子の捕集効率が50%となる粒径を表しており、これらの値は、球形のCsI粒子（密度：4.5 g/cm³）に対して、インパクタを通過するガスが、実験条件である4 NL/min (@273 K、1.013×10⁵ Pa)、400 Kであることを想定し、Ranz/Wangの式[9]によって推定したものである。

2.1.2. 加熱実験手順

加熱実験を行う前に、不純物の混入を防ぐため、アセトンを用いてサンプリング管及びクーポンの超音波洗浄を実施した。その後、洗浄に用いたアセトンを除去するため、これらをTGTに設置し、Arガス雰囲気にて400 Kで加熱を実施した。

表Ⅱ(2)-1に実験条件を示す。CsI粉末（和光純薬、99.9%）をアルミナるつぼ（内径14 mm、高さ14 mm）に充填し、図Ⅱ(2)-1に示す通り、電気抵抗炉内に設置した。高周波誘導加熱炉は、雰囲気ガスの予備加熱として1000 K以上に加熱した。電気抵抗炉は、温度上昇率8.8 K/minにて、1273 Kまで昇温し、TGTは1000 Kから400 Kの温度勾配が形成されるよう加熱した。なお、るつぼの設置位置における温度は、事前に熱電対によって1000 Kであることを確認している。この蒸発温度は、加熱実験中に枯渇しない程度の蒸発速度であり、かつ2.1.3項にて後述するCs、Iの質量分析での精度が低下しないよう、ある程度の蒸発量が得られる温度として選定したものである。装置入口及び抜き出しラインのガス配管は、水蒸気の凝縮を防ぐため、400 Kに加熱した。本実験に先だって、露点333 KのAr/水蒸気混合ガスを用いた実験において、凝縮により水滴が発生していないことを確認している。各加熱炉を昇温している間、装置内には2 NL/minのArガスをFP流路に供給した。電気抵抗炉の中心温度が900 K（この時のるつぼ設置位置温度は、中心温度よりも約200 K低いことを事前に確認しており、CsIの融点である約700 Kに相当する）に達する直前に、水蒸気発生装置を用いてArガスに水蒸気を添加し、露点333 K（水蒸気20%）に調整した。全ての加熱炉が所定温度に達した後、サンプリング管、クーポン及びTGT出口において十分な量のサンプルを回収するため、2時間加熱を継続した。その後、上記と逆の手順にて装置を降温し、サンプリング管等を回収した。

これに加えて、TGT内の浮遊物質を抜き出して分析するための実験を、表Ⅱ(2)-1と同じ条件にて別途実施した。TGTに100 Kごとに設置された各抜き出しラインから2 NL/minで

浮遊物質を抜き出し、5 NL/minに希釈した後、エアロゾル粒径分布計測を5分間実施した。全ての抜き出しラインからの浮遊物質に対してエアロゾル粒径分布の計測を実施した後、400 Kの抜き出しラインから2 NL/minで浮遊物質を抜き出し、4 NL/minに希釈した後、インパクトによる回収を5分間実施した。この温度は、捕集したエアロゾルの分析に必要な十分な量が得られ、また、安定した粒径分布が形成されていることが過去の実験から推測されるためである[1]。この実験において、1つの抜き出しラインを閉じてから次の温度の抜き出しラインを開けるまでの時間間隔は、FP流路内が2 NL/minのガスによって十分置換され、安定した流れが形成されると推測される時間として、1分以上とした。

2.1.3. 加熱後分析

加熱実験後、TGTの各部に沈着したエアロゾル、TGT出口及びインパクト各段のフィルタに捕集されたエアロゾルは、0.04 mol/LのNaOH溶液に18時間浸漬した。これらの浸漬溶液は、実験装置に設置していた溶液トラップと共に、誘導結合プラズマ質量分析(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (以下、「ICP-MS」という))による質量分析にかけ、Cs及びIの量を測定した。ICP-MS装置としては、ELAN DRG-II (PerkinElmer)又はAgilent 8800 (Agilent Technologies)を用いた。これらの装置を用いた測定の不確かさは、いくつかのCsIサンプルの繰り返し測定によって、変動係数(標準偏差/平均値)として5%以下と推定される。

温度勾配管内に設置したクーポンは、電子顕微鏡(JOEL、JSM-IT100)(以下、「SEM」という)及びそれに付属するシリコンドリフト検出器によるエネルギー分散型X線分析(以下、「EDS」という)により、付着物の形状及び元素組成の分析を実施した。その際、電子線の電圧は15 keVとした。また、X線回折(以下、「XRD」という)及びラマン分光により付着物の化学形の分析を実施した。XRDはMiniflex600(リガク)を用い、室温条件においてCu-K α を用いて2 θ 範囲3~80°を0.1°ごとに、1°/minでスキヤニングを行った。電圧及び電流は、それぞれ30 kV、15 mAとした。また、ラマン分光はレーザー波長532 nm、電子冷却CCD検出器、1800 groove/minのホログラフィック回折格子を持つNRS-3100(JASCO)を用いて、100~4000 cm⁻¹の範囲でスペクトル分析を実施した。

2.2. 実験結果

2.2.1. TGT 内に付着及び TGT 出口に移行した Cs、I 量

加熱実験前後のるつぼの重量差から、加熱実験中に蒸発した CsI は 0.64 g であった。事前に示差熱天秤（以下、「TG-DTA」という）を用いた CsI の蒸発実験を行い、るつぼに入れた CsI 粉末を加熱した場合の蒸発速度は一定であることを確認している。そのため、加熱実験中の CsI の蒸発速度は 5.3 mg/min であったと推測される。

表 II (2)-2 に、TGT の各部分に沈着した又は TGT 出口まで移行し、TGT 出口のフィルタ及び溶液トラップに捕集された Cs 及び I の量及び I/Cs モル比を示す。表 II (2)-2 より、850 ~800 K の温度領域における Cs 及び I の沈着量が顕著に多いことが分かる。また、800 K 以上の温度領域については、I/Cs モル比が低温領域（ほぼ 1.0）に比べて若干小さい傾向となっている。また、溶液トラップについては、I/Cs モル比が明らかに 1.0 より大きくなっており、これは、TGT を移行する CsI からガス状の I が生成したことを意味している。本研究では、「溶液トラップに捕集された I 量 / 装置内から回収された全 I 量」を「ガス状 I 生成割合」と定義する。これは、装置内を移行する CsI の何%が化学反応を起こし、ガス状の I が生成したかを表すものであり、本研究におけるガス状 I 生成割合は 3.8 ± 0.3 % であった（なお、標準偏差の 0.3 % は、ICP-MS による質量分析の不確かさ（変動係数 5 %）を用いて誤差伝播により計算したものである）。

2.2.2. 沈着物性状

2.2.2.1. 沈着物の形状及び元素組成

沈着物の形状及び Cs、I の分布は、温度領域によって異なる。SEM/EDS によって得られた代表的な沈着物形状及び Cs、I の分布として、クーポン No. 3、No. 9 及び No. 32 の観察結果を図 II (2)-2 に示す。これらのクーポンの設置位置は、理想的な直線的な温度勾配を仮定すれば、それぞれ 980 K、860 K 及び 400 K に相当する。

クーポン No. 3 (980 K) に代表される高温領域では、図 II (2)-2 (a) に示す通り、Cs を含む不規則な形状の沈着物が見られた。EDS の点分析の結果から、これらの沈着物には I が含まれていなかった。多くの Cs 及び I の沈着量が得られた温度領域に設置されたクーポン No. 9 (860 K) では、100 µm 以上の大きな沈着物が見られた（図 II (2)-2 (b)）。これらの沈着物は、加熱実験中において液体状の物質が壁面上で凝集し、装置の降温後、冷えて固まったもののように見える。EDS 分析において、これらの沈着物には Cs 及び I が両方含

まれていることが分かった。一方、これらの大きな沈着物の周辺には、I を含まない小さい沈着物が存在していることが観測された。クーポン No. 32 (400 K) に代表される低温領域では、0.1~数 μm の粒径を持つ、ほぼ球形の粒子が数多く見られた (図 II (2)-2(c))。EDS の結果、これらの粒子には Cs 及び I が両方含まれていた。

2.2.2.2. 沈着物の形状及び化学形態

図 II (2)-3 に、クーポン No. 3 (a)、9 (b) 及び 32 (c) の XRD の結果を示す。また、クーポンと同様の材質である SUS 304 及び CsI のリファレンスデータ [10, 11] を併せて示す。クーポン No. 3 (980 K) では、SUS 304 のピーク以外は見られなかった。また、クーポン No. 9 (860 K) 及び 32 (400 K) の XRD パターンにおいて、Cs 又は I の化合物由来のピークは CsI 以外には見られなかった。

図 II (2)-4 に、クーポン No. 9 (860 K) のラマンスペクトルを示す。345 cm^{-1} 、560 cm^{-1} 及び 690 cm^{-1} のピークは、ステンレス鋼に由来するものと考えられる [12]。一方、387 cm^{-1} 、842 cm^{-1} 、886 cm^{-1} のピークは、Cs₂CrO₄ のピークと一致している [13]。その他の温度領域においては、Cs 及び I に由来する特筆すべきピークは見られなかった。

2.2.3. 浮遊物質性状

2.2.3.1. 浮遊エアロゾルの粒径分布

図 II (2)-5 に、TGT の 100 K ごとの温度領域に対して浮遊するエアロゾルを抜き出し、粒径分布を測定した結果を示す。また、雰囲気条件を除いて同じ実験条件において過去に取得された実験結果 (Ar 雰囲気) についても、水蒸気の影響を考察するために併せて示している。水蒸気の影響によって CsI の蒸発速度は大きく変わらないことを、事前に TG-DTA を用いて確認しているため、蒸発した CsI 量は両者において大差はないと考えられる。水蒸気の影響の有無に関わらず、800~700 K の温度領域において、エアロゾルの数が急激に増加する傾向が見られた。一方、水蒸気雰囲気に特有の傾向として、エアロゾルの最大粒径が 3 μm に達しており、これは Ar 雰囲気の約 3 倍であった。また、その結果として低温領域において、0.3 μm と 1.5 μm 付近に 2 つのピークが見られた。

2.2.3.2. 浮遊物質の組成

図 II (2)-6 に、400 K の温度領域から浮遊物質を 5 分間抜き出すことにより、インパク

タの各段、バックアップフィルタ及び溶液トラップに回収された Cs 及び I 量の積算値と I/Cs モル比を示す。浮遊するエアロゾルは、主にインパクタの 3~6 段目 (Dp50 : 1.4~0.07 μm) に回収されたことが分かる。また、I/Cs モル比は、1 段目、2 段目までに捕集されたエアロゾルに対しては明らかに 1.0 より小さいが、それ以降はほぼ 1.0 となった。また、ガス状 I は溶液トラップにほぼ回収されなかった。これは抜きだし時間が 5 分間と短かったために、検出可能なガス状 I を回収するに至らなかったことが理由として考えられる。

2.3. 実験結果の考察

本実験で得られた結果から、まず全体概要として、CsI の移行における基本的な物理挙動を考察する。図 II (2)-2 (b) に示したクーポン No. 9 (860 K) に見られた大きな沈着物は、液体が冷えて固まったような形状であることから、CsI の凝縮による沈着物であるものと考えられる。CsI が凝縮する温度は蒸気状 CsI の濃度にも依存するものの、既往の研究においても、不活性又は水蒸気を含む雰囲気での TGT を用いた CsI の移行実験において、類似の温度領域 (950~800 K) に凝縮による沈着が見られたことが報告されている [5, 6]。これらのことから、850 K~800 K の領域において得られた大きな Cs、I の沈着量は、CsI の蒸気が壁面に凝縮したことによるものと考えられる。一方で、凝縮し、壁面に沈着しなかった CsI は、エアロゾル粒子として下流に移行したのと考えられる。

CsI の移行時の化学挙動について、表 II (2)-2 に示す I/Cs モル比によれば、るつぼから放出された CsI は大部分が化学形態を変えず、CsI のまま移行したことが分かる。一方で、2.2.1 項で述べた通り、本実験におけるガス状 I 生成割合は 3.8 % であり、少量ではあるが、一部の CsI が移行中に化学反応を起こし、ガス状 I が発生したことが分かる。以下に、CsI の移行と化学反応 (=ガス状 I 生成) のメカニズムについて、詳細に考察する。

2.3.1. 高温部 (> 900 K) での気相中化学反応

主に CsI の凝縮が起こる前の高温領域においては、Cs-I-O-H 系の気相中化学反応が生じたものと考えられ [14, 15]、これが CsI の移行挙動に重要な影響をもたらす可能性がある。気相中化学反応がガス状 I の生成にどの程度寄与したかを評価するため、900 K 以上の高温領域における Cs 及び I の化学形態を、2 つの手法で解析した。

1 つ目の手法は、Thermo-Calc [16] 及び SSUB4 熱力学データベース [17] を用いた熱力学平衡計算である。熱力学平衡計算は、るつぼ上部 (1000 K) と、その下流側の 1273 K、1000

K の 3 点を対象に実施した。もう 1 つの手法は、1 章にて作成したデータベースを用いた化学反応速度論を考慮した化学反応計算である。化学反応計算には ANSYS CHEMKIN-PRO 18.2[18]を用い、直線的な温度分布とプラグフローを想定した。境界条件としては、ThermoCalc[16]及び SSUB4 熱力学データベース[17]を用いて計算したるつぼ上部の平衡組成と、実験条件と同様の 2 NL/min、露点 333 K の Ar/水蒸気混合ガスを想定した。化学反応計算においても、平衡組成は SSUB4 熱力学データベース[17]を用いて計算した。

図 II (2)-7 に、I の化学形態の計算結果を示す。図 II (2)-7(a)に示す熱力学平衡計算では、1273 K において CsI の約 2.5 %が化学反応によりガス状 I (HI、原子状 I) に変化するが、その下流の 1000 K の領域において、再び CsI (又は Cs₂I₂) に変化し、低温部に移行していくガス状 I はほとんど残らない結果となった。一方、図 II (2)-7(b)に示す化学反応計算では、約 1 %のガス状 I (原子状 I) が下流側へ移行する結果となった。これは、1000 K で再び平衡状態に至る前に、ガス状 I のまま下流側に移行することを示したものであり、化学反応速度論の効果であると言える。従って、この温度領域における Cs-I-O-H 系の気相部化学反応及び化学反応速度論の効果が、TGT 出口へのガス状 I の移行に寄与したものと考えられる。

その他に、この温度領域においてガス状 I の生成に寄与した化学反応としては、不純物の影響が考えられる。2.2.2.1 項で述べた通り、この温度領域には、I を含まない Cs の沈着物が見られている。これらの沈着物は、実験体系内に、予期せぬ不純物が混入したことによって生成されたものである可能性が考えられる(ただし、実験で使用した Ar ガスの純度は 99.9999 %であり、混入したとしても極少量である)。本実験と同様に不活性(窒素ガス)雰囲気で行われた既往の実験[5]においても、不純物の影響が報告されている。しかしながら、この領域における Cs の沈着量は、溶液トラップに捕集されたガス状 I の量よりも 1 桁程度小さいことから、本研究において、CsI の化学反応(ガス状 I の生成)に対するこれらの不純物の影響は無視できる。

2.3.2. CsI の凝縮及び沈着した CsI の化学反応 (850~800 K)

この温度領域では、図 II (2)-2(b)に示す通り、100 μm 以上の大きな沈着物の周辺に I を含まない沈着物が観察され、この I を含まない沈着物のラマンスペクトル(図 II (2)-4)は、Cs₂CrO₄のピークを示した。これらの結果から、この Cs₂CrO₄の生成反応が、ガス状 I の生成に寄与したことが示唆される。

この Cs₂CrO₄ 生成の可能性について、熱力学的に考察を実施した。Cs₂CrO₄ の生成反応、例えば $4\text{CsI}(\text{s}) + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2.5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cs}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 4\text{I}_2(\text{g})$ のギブス自由エネルギー変化は負の値となる。このことは、CsI の沈着物がステンレス鋼の表面と反応し、Cs₂CrO₄ が生成することは、熱力学的な観点からもあり得ることを意味している。

また、CsI の沈着物がステンレス鋼表面と反応したことは、図 II (2)-2(b)において I を含まない沈着物が小さな沈着物のみに見られたことから説明できる。小さな沈着物は比表面積が大きいため、CsI とステンレス鋼表面との化学反応の寄与が CsI 含有量に対して大きく、結果として I を含まない沈着物 (Cs₂CrO₄) が生成されたものと考えられる。

以上のことから、凝縮し、壁面に付着した CsI とステンレス鋼表面との化学反応により Cs₂CrO₄ が生成したことが、ガス状 I の生成寄与したものと考えられる。

2.3.3. CsI エアロゾルの生成及び移行挙動 (< 800 K)

上述の通り、CsI の凝縮による沈着は 800 K より高い温度 (850 K の温度領域) で見られているが、図 II (2)-5(d) に示す通り、エアロゾルの急激な生成及び成長が見られたのは 800 K ではなく、700 K での抜き出しにおいてであった。この理由としては、800 K の温度領域では、粒径がエアロゾルスpektロメータにおける検出下限 (0.2 μm) よりも小さく、800 ~ 700 K で急激に成長したことが考えられる。図 II (2)-5 に示す通り、水蒸気を含む雰囲気 (Ar/水蒸気) では、不活性雰囲気 (Ar) よりも最大粒径が大きく、2つのピークが見られているが、これは CsI エアロゾルの吸湿成長によるものと推測される。図 II (2)-5(d) では、700 K の温度領域において既に最大粒径が 3 μm に達しており、これは CsI エアロゾルの吸湿成長 (粒子が水分を吸収して粒径が大きくなること) が 800 ~ 700 K において急速に進行したためと考えられる。また、図 II (2)-5(e) から、300,000 個もの小さな粒子が 700 - 600 K の温度領域で生成しており、図 II (2)-5(f)(g) より、600 K 以下の低温領域では、凝集による顕著な成長は見られなかった。水蒸気を含む雰囲気 (Ar/水蒸気) における粒径分布 (最大粒径 3 μm 以上、2つのピーク) は、これらの挙動が相まって形成されたものと考えられる。

一方、400 K の温度領域からインパクタによって捕集したエアロゾル粒子の I/Cs 比 (図 II (2)-6) から、大きな粒子に対する I/Cs モル比が 1.0 より小さく、小さな粒子に対する I/Cs 比はほぼ 1 であることが分かる。インパクタ 3 段目までの Dp 50 (> 1.4 μm) から、図 II (2)-5(g) に示す 2つのピークのうち、大きい方のピークに含まれる粒子が、3 段目ま

で捕集されたものと考えられる。これらの粒径の大きな粒子は、雰囲気中に水蒸気が多く含まれる 800 - 700 K の温度領域において形成されたものと考えられ、その温度領域において水蒸気と CsI エアロゾルが化学反応を起こしたことで、I/Cs 比が小さくなった可能性がある。このことから、CsI エアロゾルと水蒸気との化学反応が、ガス状 I の生成に寄与したことが示唆される。

2.4. 2. の結論と今後の課題

FP 化学データベース ECUME の一部 (Cs-I-O-H 系化学反応) の検証及び改良に資するための実験データを取得すると共に、RCS 中の CsI の移行挙動を解明することを目的として、TGT を有する実験装置 TeRRa を用いた CsI の移行挙動の再現実験を実施した。CsI の大部分は化学変化を伴うことなく CsI のまま移行したが、一方で、小さいながらも有意な量のガス状 I が生成し、TGT 出口に移行した。沈着物及び浮遊物の物理化学形態を詳細に分析した結果、以下のような TGT の各温度領域における CsI の化学反応 (ガス状 I の生成) メカニズムが示唆された。

- 900 K 以上の高温領域における Cs-I-O-H 系化学反応によりガス状 I が生成し、化学反応速度の効果によって下流側に移行した
- 850~700 K の温度領域において、凝縮し、壁面に付着した CsI とステンレス鋼表面との化学反応によって Cs₂CrO₄ が生成した。また、CsI エアロゾルと水蒸気との化学反応の可能性も示唆され、これらの凝縮した CsI の化学反応に伴ってガス状 I が生成した。

本実験において生成したガス状 I は、捕集した全 I 量に対して約 3.8 % と小さいものであったが、水蒸気濃度が著しく高い実際の SA 時には、これらの化学反応によるガス状 I の生成は促進される可能性がある。このような化学反応は、Cs 及び I の炉内分布に大きな影響を及ぼす可能性がある。

FP 化学データベース ECUME (Cs-I-O-H 系化学反応の部分) を検証するにあたっては、上記のような RCS 中の移行における CsI の物理化学挙動を適切に考慮する必要がある。本実験は、気相部の化学反応のみでは不十分であることを示しており、FP 化学データベースの検証及び改良に対して非常に有用なデータが取得されたと言える。これらの実験データを

リファレンスとして、FP 化学データベースの基礎となる Cs-I-O-H 系の部分の信頼性を向上させることで、より複雑な B や Mo を含む系に対しても信頼性の高いデータベースを構築することが可能になるものと考えられる。

表 II (2)-1 CsI 移行挙動再現実験条件

パラメータ	実験条件
模擬 FP	
物質	CsI 粉末
使用量	2.8 g
加熱温度	1000 K
加熱炉温度条件	
高周波誘導加熱炉	> 1000 K (予備加熱)
電気抵抗炉	1273 K
TGT	1000 - 400 K
供給ガス	
組成	Ar + 水蒸気 (20 vol%)
温度	400 K
流量	2 NL/min

表Ⅱ (2)-2 ICP-MSによる各サンプルのCs及びI量の測定結果

TGT 入口からの 距離 [mm]	温度 [K]	Cs 量 [mol]	I 量 [mol]	I/Cs モル比 [-]
0 - 100	1000	0.014 ± 0.0007	0.00024 ± 0.00002	0.017
100 - 200	950	0.0028 ± 0.0002	0.0	0.0
200 - 300	900	0.0041 ± 0.0003	0.0	0.0
300 - 400	850	0.41 ± 0.03	0.36 ± 0.02	0.90
400 - 500	800	0.24 ± 0.02	0.21 ± 0.02	0.88
500 - 600	750	0.042 ± 0.003	0.042 ± 0.003	0.99
600 - 700	700	0.029 ± 0.002	0.028 ± 0.002	0.94
700 - 800	650	0.022 ± 0.002	0.021 ± 0.002	0.97
800 - 900	600	0.012 ± 0.0006	0.012 ± 0.0007	1.0
900 - 1000	550	0.026 ± 0.002	0.028 ± 0.002	1.1
1000 - 1100	500	0.014 ± 0.0008	0.014 ± 0.0007	0.98
1100 - 1200	450	0.015 ± 0.0008	0.014 ± 0.0008	0.96
1200 - 1300	400	0.021 ± 0.002	0.021 ± 0.002	1.0
TGT 出口フィルタ ^a	—	0.94 ± 0.05	0.83 ± 0.05	0.88
溶液トラップ ^b	—	0.010 ± 0.0006	0.063 ± 0.004	6.0

^a 金属繊維焼結フィルタとエアロゾルフィルタによる捕集量の合計値

^b 2段の溶液トラップによる捕集量の合計値

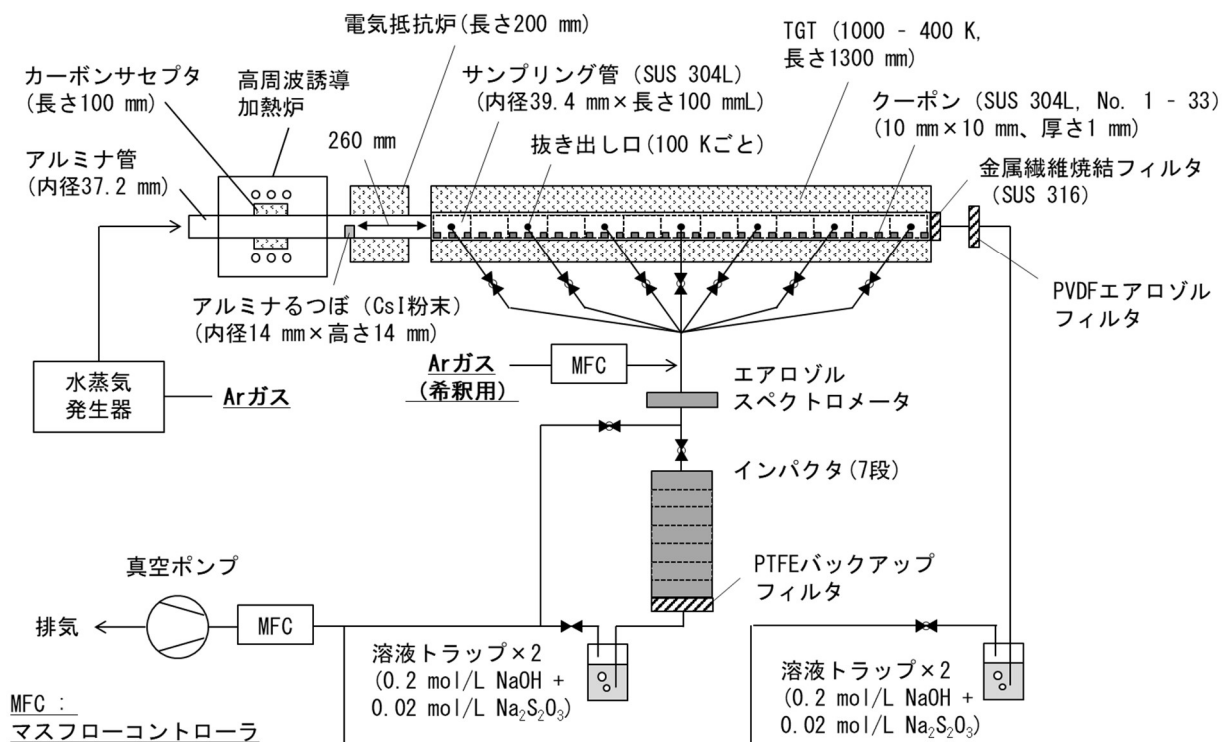


図 II (2)-1 実験装置 TeRRa の全体概要及び基本仕様

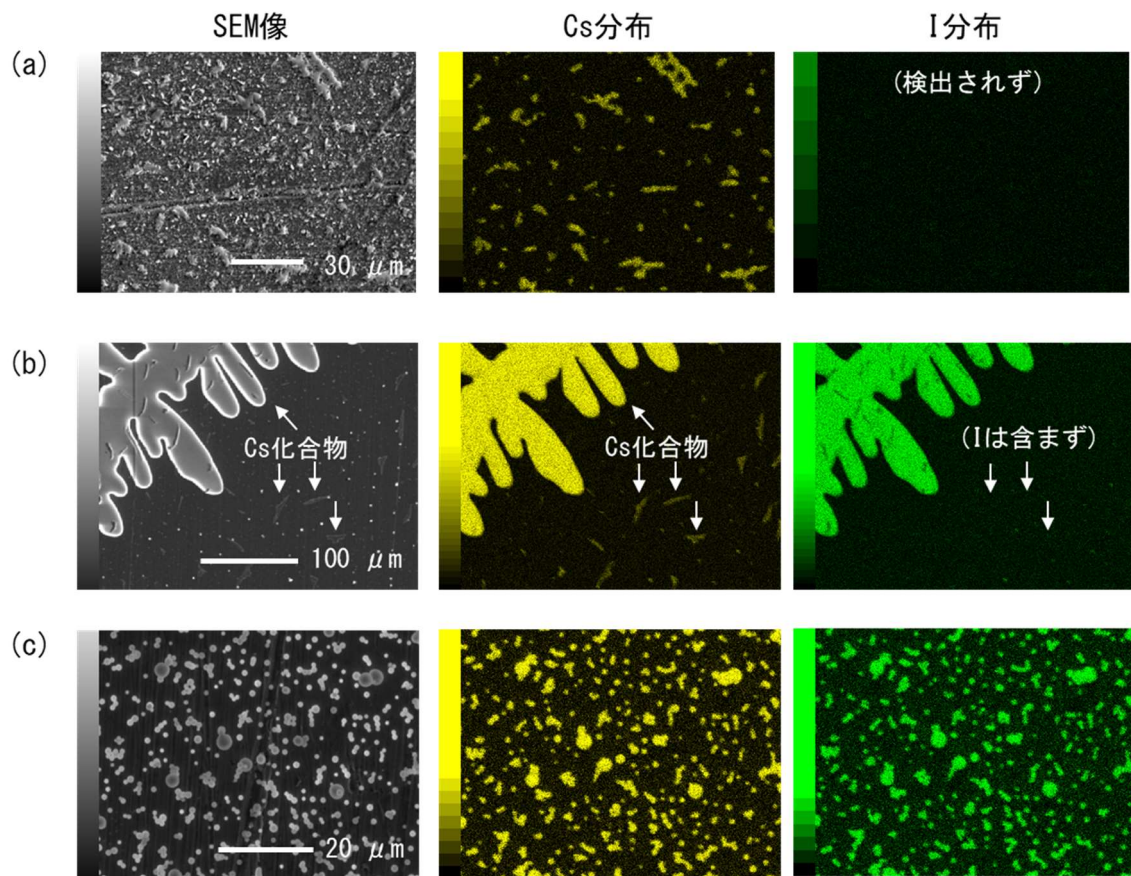


図 II (2)-2 クーポン付着物の SEM/EDS 観察結果

((a) No. 3 (980 K)、(b) No. 9 (860 K)、(c) No. 32 (400 K))

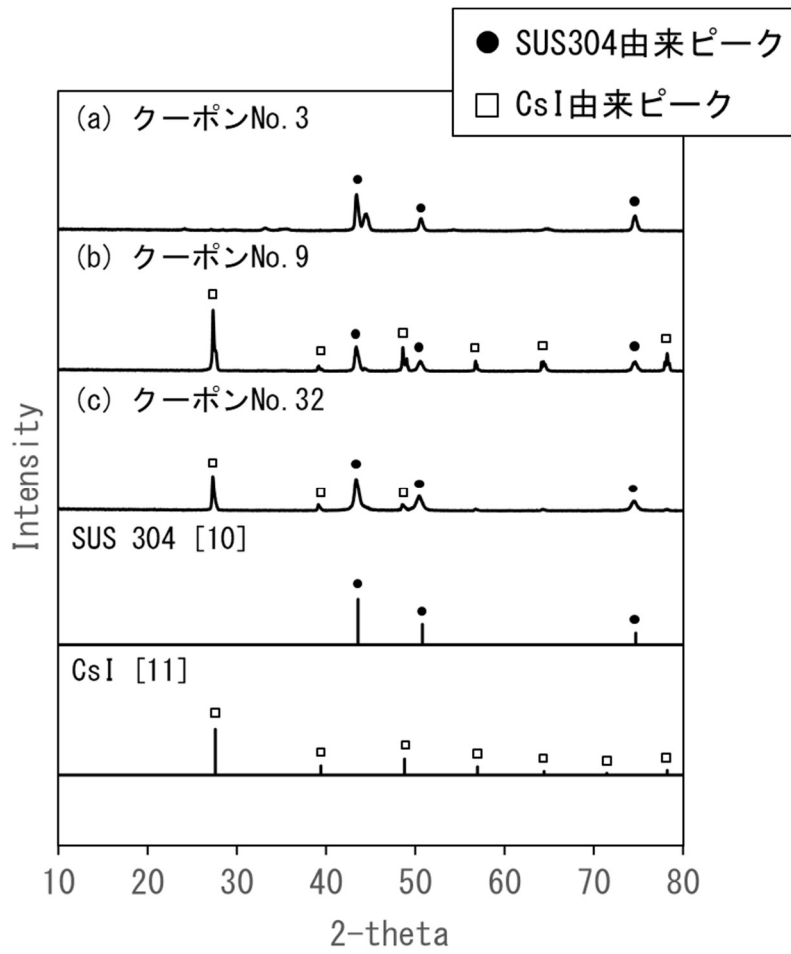


図 II (2)-3 クーポン付着物の XRD パターン

((a) No. 3 (980 K)、(b) No. 9 (860 K)、(c) No. 32 (400 K))

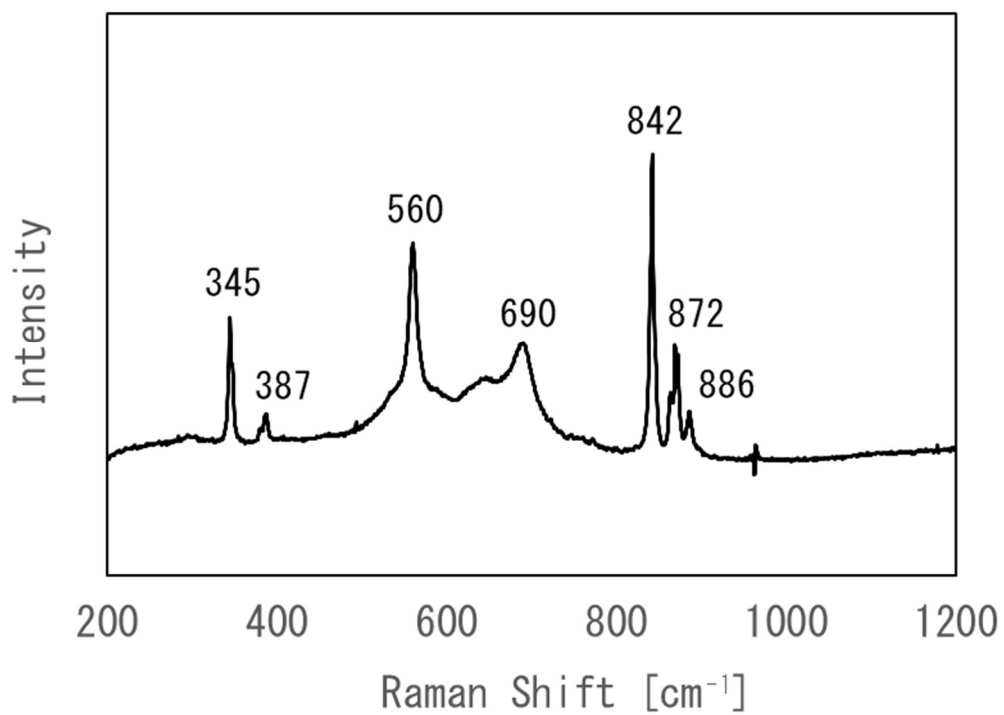


図 II (2)-4 クーポン付着物のラマンスペクトル (クーポン No. 9 (860 K))

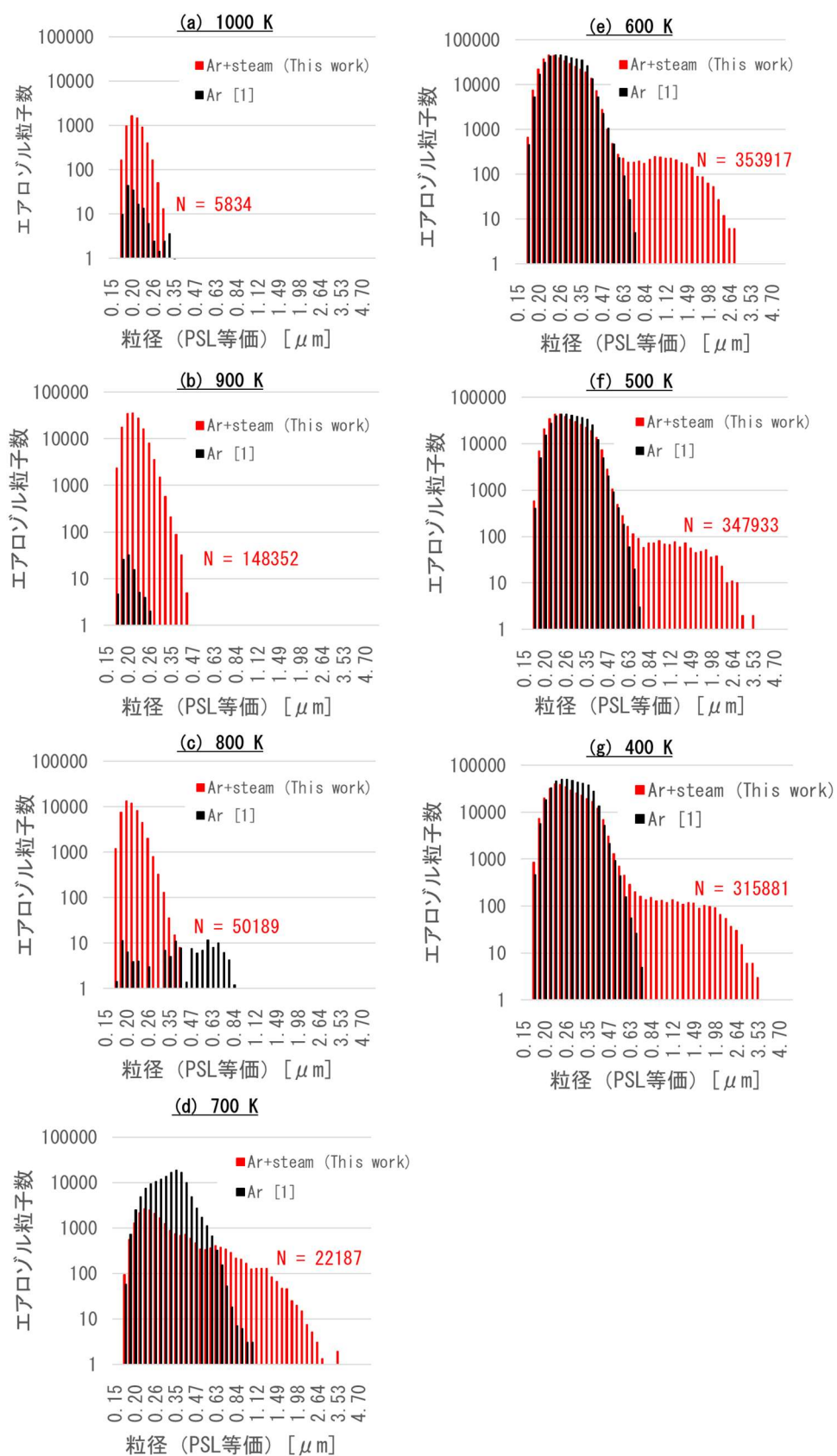
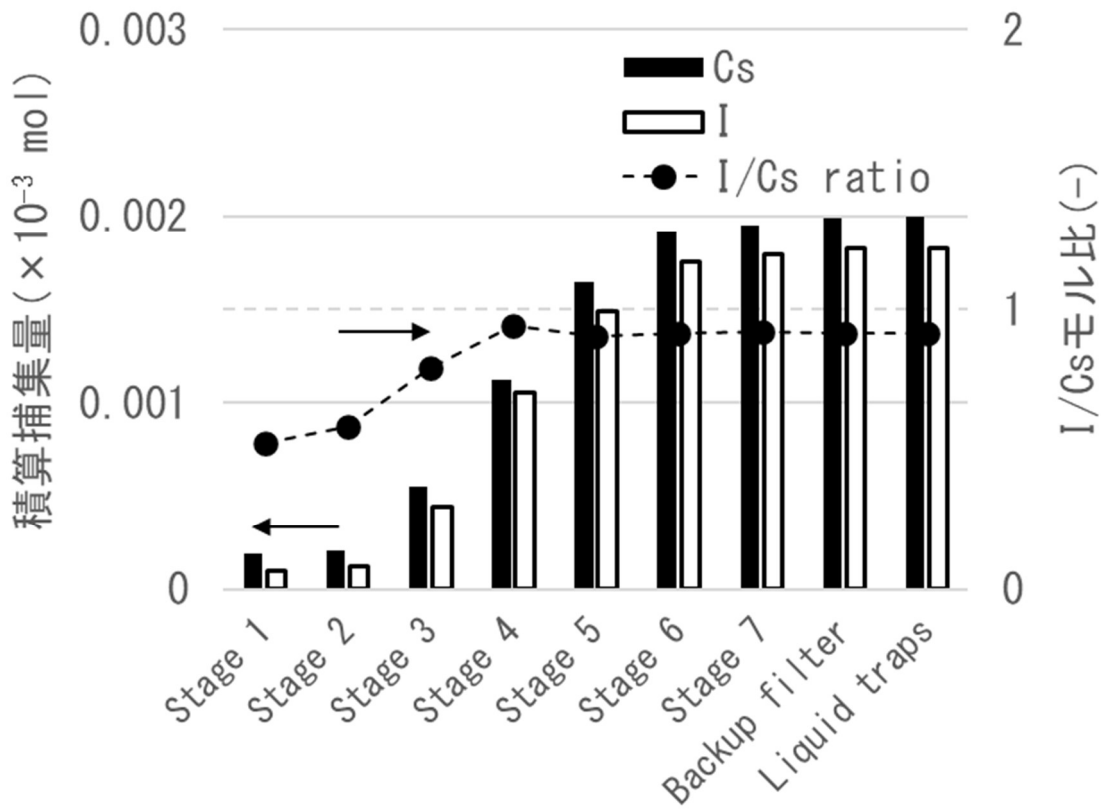
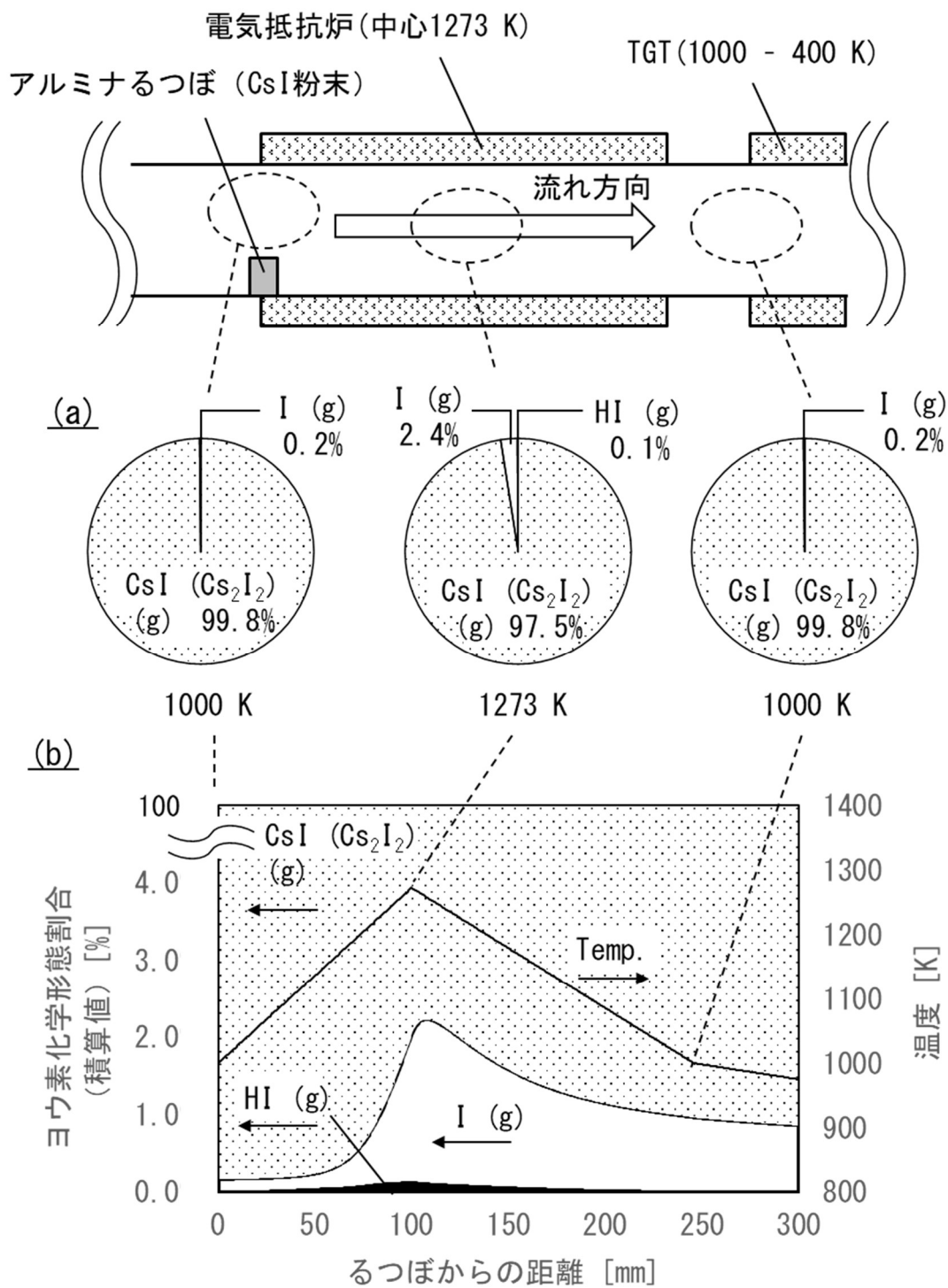


図 II (2)-5 TGT 内 (100 K ごと) の浮遊エアロゾルの粒径分布 (N : 全粒子数)



図II (2)-6 インパクト各段、バックアップフィルタ及び溶液トラップによるCs及びIの捕集量測定結果（積算値）及びI/Csモル比（TGTの400Kの領域より5分間抜き出し）



図Ⅱ(2)-7 高温領域 (>900 K) におけるヨウ素化学形態の計算結果

((a) 熱力学平衡計算、(b) 化学反応計算)

2.5. 2. の参考文献

- [1] N. Miyahara, et al., Development of experimental and analytical technologies for fission product chemistry under LWR severe accident condition, Proceedings of WRFPM-2017, 2017 Sep 10-14, Jeju Island (Korea), 2017.
- [2] S. Miwa, et al., Boron chemistry during transportation in the high temperature region of a boiling water reactor under severe accident conditions, J. Nucl. Sci. Technol. vol.57, 291-300, 2019.
- [3] N. Girault, et al., Insights into iodine behaviour and speciation in the Phébus primary circuit, Ann. Nucl. Energy, vol.61, 143-156, 2013.
- [4] M. Gouello, et al., Analysis of the iodine gas phase produced by interaction of CsI and MoO₃ vapours in flowing steam, Nucl. Eng. Des., vol.263, 462-472, 2013.
- [5] A. Hidaka, et al., Experimental and analytical study on the behavior of cesium iodide aerosol/vapor deposition onto inner surface of pipe wall under severe accident conditions, J. Nucl. Sci. Technol., vol.32, 1047-1053, 2016.
- [6] Y. Maruyama, et al., Vapor condensation and thermophoretic aerosol deposition of cesium iodide in horizontal thermal gradient pipes, J. Nucl. Sci. Technol., vol.36, 433-442, 1999.
- [7] I. N. Tang, et al., A study of fission product transport and deposition using thermochromatography, Proceedings of Japan-US Seminar on HTGR Safety Technol. Vol. II, 1977 Sep 15-16, New York (US), 1977.
- [8] S. J. Zinkle, et al., Materials challenges in nuclear energy, Acta Mater., vol.61, 735-758, 2013.
- [9] W. E. Ranz & J. B. Wong, Impaction of dust and smoke particles on surface and body collectors, Ind. Eng. Chem., vol.44, 1371-1381, 1952.
- [10] D. Pfoertsch, et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, US, ICDD Grant-in-Aid, ICDD Index No. 32-1254, 1980; 1272.
- [11] H. E. Swanson, et al., Standard X-ray diffraction powder pattern. Natl.

- Bur. Stand. Circ., vol.539, 47, 1955.
- [12] D. J. Gardiner, et al., Distribution and characterization of high temperature air corrosion products on iron-chromium alloys by Raman microscopy, *Oxid. Met.*, vol.27, 57-72, 1987.
- [13] L. C. Robert, et al., Lase-Raman spectra of crystalline K_2CrO_4 , Rb_2CrO_4 and Cs_2CrO_4 , *Spectrochimica Acta*, vol. 27A, 569-580, 1971.
- [14] L. Cantrel, et al., Advances in mechanistic understanding of iodine behavior in PHEBUS-FP tests with the help of ab initio calculations, *Ann. Nucl. Energy.*, vol. 61, 170-178, 2013.
- [15] L. Cantrel, et al., Reaction kinetics of a fission-product mixture in a steam-hydrogen carrier gas in the Phebus primary circuit, *Nucl. Technol.*, vol.144, 1-15, 2003.
- [16] B. Sundman, et al., The thermo-calc databank system, *Calphad*, vol.9, 153-190, 1985.
- [17] A. T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, *Calphad*, vol.15, 317-425, 1991.
- [18] CHEMKIN-PRO 18.2, ANSYS Inc., San Diego, 2017.

Ⅲ. コンクリート内への Cs 浸透挙動解析手法の開発

1. 背景及び目的

1F 炉内における Cs の長期的な挙動としては、建屋滞留水中の Cs のコンクリート内への浸透挙動に着目した。1F 廃炉においては、10 万トンオーダーの放射性コンクリート廃棄物が発生するものと試算されており[1]、そのほとんどが建屋の解体に伴って発生すると考えられる。図Ⅲ-1 に示す通り、建屋上部では主にエアロゾル状の Cs が付着していると考えられるが、下層階は滞留水に浸漬されており、コンクリート内部に Cs が浸透している可能性がある。従って、廃棄物対策を検討する上では、解体廃棄物の放射能インベントリや汚染形態に関する正確な情報、とりわけ建屋滞留水中の Cs のコンクリート内への浸透状態を正確に評価することが必要である。

Cs の浸透挙動は、滞留水の性状（液性、含有物等）やモルタルと骨材のランダムな分布など、様々な要因に影響されるものと考えられる。そのため、1F 実サンプルの分析によって Cs の浸透状態を把握する方法は、その代表性の観点から膨大な数のサンプル分析が必要となり、現実的ではない。また、模擬コンクリートを用いた Cs の浸透実験によって実効拡散係数などの重要なパラメータを評価する方法もあるが、同様の理由から不確実さの大きい評価になると考えられ、その不確実さを低減するための多くの人的、時間的コストがかかるものと推測される。そこで本研究では、3次元の Cs 浸透解析手法の開発を実施した。このような解析的なアプローチは、実サンプルを分析することなく、様々な条件やコンクリート性状に対する Cs 浸透挙動をシミュレーション（パラメータスタディ）することを可能とするものであり、結果として実効拡散係数等の実用的なパラメータに対する最適解を得ることにつながると考えられる。また、必要に応じてコンクリートを多成分系に拡張することや、コンクリートと Cs の化学的な相互作用、クラックなどの要素モデルを組み込むことにより、より高度なシミュレーションが可能となる。

ここでは、本解析手法の初版として、コンクリートを単一成分で模擬し、内部の拡散のみを考慮したシンプルなモデルを構築し、実験との比較により、その適用性を確認した結果について述べる。

2. 解析手法

2.1. 解析モデル

図Ⅲ-2 に、コンクリート内への Cs の浸透挙動の概念図を示す。水中において、コンク

リートは C-S-H ゲルと呼ばれるカルシウムシリケート水和物 (CaO-SiO₂-H₂O) を形成し、Cs はその構成成分である Ca とイオン交換して収着することが明らかになっている [2-4]。コンクリートに対する Cs の収着の度合いは分配係数 [cc/g] (コンクリート単位重量当たりの Cs 重量 [g/g-concrete] を液相中 Cs 濃度 [g/cc] で除した値) によって表現される。コンクリートに対する Cs の分配係数は、骨材の成分や競合イオンの存在に影響されることが分かっており、これまでの研究において、セメント系材料から溶出する Na⁺、K⁺、Ca²⁺等の競合イオンが存在する場合は、Cs の分配係数が低くなること等が分かっている [2]。コンクリート内部における Cs の移行メカニズムは、基本的には濃度差による拡散であり、ある有限体積のコンクリートを Cs 含有水溶液に長時間浸漬し、拡散が十分に進行すると、その組成に応じた分配平衡に到達する (分配平衡における組成を分析することで分配係数を測定する試験を「バッチ試験」という)。Cs の浸透解析においては、コンクリートと水溶液中の Cs が分配平衡に到達する前の非定常状態を取り扱う。

解析ツールとしては、汎用熱流体ソフトウェア ANSYS-Fluent v18.2 [5] を用いた。当該ツールは、本来 3 次元の熱流体解析 (Computational Fluid Dynamics: CFD) を取り扱うものであるため、浸透解析においても 3 次元的な解析体系を取り扱うことが可能である。なお、当該ツールに内蔵されている熱流体解析モデルは使用せず、後述の通り Cs の拡散モデルのみを適用した。

解析における境界条件としては、コンクリート表面と Cs 含有水溶液との間は常に分配平衡が成立しているものとした。これを式で表すと、以下の通りとなる。

$$Y_{Cs,solid(int)} = K_d \cdot C_{Cs,liquid(int)} \quad \text{式 (7)}$$

ここで、 $Y_{Cs,solid(int)}$ は固液界面における固相側の Cs の質量割合、 K_d は分配係数、 $C_{Cs,liquid(int)}$ は固液界面における液相側の Cs 濃度である。

コンクリート内部における Cs の移行メカニズムとしては、濃度差による拡散のみを考慮し、ANSYS-Fluent に内蔵された以下のモデル式を適用した。

$$J_{Cs,solid} = -\rho_{solid} \cdot D_{Cs,solid} \cdot \nabla Y_{Cs,solid} \quad \text{式 (8)}$$

ここで、 $J_{Cs,solid}$ は固体中の Cs の拡散流束、 ρ_{solid} は固体の密度、 $D_{Cs,solid}$ は固体中の Cs

の拡散係数、 $Y_{Cs,solid}$ は固体中のCsの質量割合である。なお、液相中のCs濃度については、CFDを用いて濃度分布を解くことはせず、一様拡散を想定した。そうすることで、液相中のCs濃度は以下の式(9)で計算することができる。

$$C_{Cs,liquid} = \frac{m_{Cs,liquid}(ini) - \sum_i m_{Cs,solid(i)}}{V_{liquid}} \quad \text{式(9)}$$

ここで、 $C_{Cs,liquid}$ は液相中のCs濃度、 $m_{Cs,liquid}(ini)$ は液相中の初期Cs重量、 $m_{Cs,solid(i)}$ は*i*番目の固体中メッシュにおけるCs重量、 V_{liquid} は液相体積である。式(9)を適用すれば、液相側を計算領域とする必要はないため、計算を合理化できる。

2.2. 試解析

2.1節で検討した解析モデルが解析ツールに適切に組み込まれ、コンクリート内へのCsの浸透挙動が解析可能であることを確認するため、暫定的な条件及び計算体系を用いて試解析を実施した。計算条件を表Ⅲ-1、計算領域及びメッシュ分割を図Ⅲ-3に示す。図Ⅲ-3に示す通り、コンクリートは単一成分とし、形状は後述する試験に合わせて5mm×5mm×4.5mmのブロック形状とした。メッシュ形状は1辺0.1mmの六面体メッシュとし、メッシュ数は112,500メッシュである。なお、上述の通り、計算領域はコンクリート内部のみであり、液相側のCs濃度は、時間ごとに式(9)を用いて計算した。また、全ての面がCsを含む液相に接しているものとした。

図Ⅲ-4に解析結果の一例として、コンクリートブロックの中心断面におけるCsの質量割合の分布の時間変化を示す。Csがコンクリート表面から徐々に内部に浸透し、時間の経過と共にコンクリート内部全体に拡散し、徐々に分配平衡に近づく挙動が適切に解析できていることを確認した。

3. Cs浸透実験のシミュレーション

本章では、2章で構築した解析手法による解析結果を実験結果と比較することにより、解析手法の検証を実施した結果について述べる。

3.1. 実験

まず、バッチ試験（3.1.1項）及び一方向拡散試験（3.1.2項）を実施することで、解析のインプットとして必要な分配係数及び拡散係数を評価した。その後、解析のリファレンスデータを取得するため、コンクリートブロック内へのCs浸透実験（3.1.3項）を実施した。なお、本節の実験は全て東京都市大学の原子力研究所のコアボーリングで得られたコンクリート試料を供試体として用いた（図Ⅲ-5）。

3.1.1. バッチ試験（分配係数の測定）

図Ⅲ-6に実験方法の概念図を示す。まず、図Ⅲ-5のコンクリート試料を切断し、5 mm×5 mm×4.5 mmに成型したコンクリートブロックを複数作製した。バッチ試験では、分配平衡に至るまでコンクリートにCsを収着させ、分配平衡においてコンクリート単位重量当たり収着したCsの重量を測定するが、コンクリートブロックのままでは、コンクリート内部にCsが十分拡散し、分配平衡に至るまでに非常に長い時間がかかる。そのため、これらのコンクリートブロックを粉砕して粉末状としたものを、CsI水溶液（初期Cs濃度：1050 ppm、3 cc）に投入した。コンクリート粉末を入れたCsI溶液は、常温で攪拌しながら、十分長い時間として3週間（既往の実験[6]では放置時間を7日間としており、それに余裕を見込んだ期間）放置した。その後、液相部のCs濃度変化をICP-MS（Agilent 7900（Agilent Technologies））で測定し、実験前後のCs濃度差からCsの収着量を求めた。

表Ⅲ-2に、バッチ試験の結果及び分配係数の評価結果を示す。3つの異なるコンクリートブロックに対する分配係数の平均値及び標準偏差を算出し、今回用いたコンクリート試料とCs水溶液との分配係数は 2.3 ± 0.5 cc/gと評価された。文献[2]では、様々な条件（セメント系材料や溶液の成分等）におけるCsの分配係数の実験結果がデータベース化されている。セメント系材料に対するCsの分配係数は <1 cc/gから $1.0E+03$ cc/gのオーダーまで幅広く分布しているが、最もデータ数が多いのは1 cc/gのオーダーである（図Ⅲ-7）。このことから、本実験で得られた値（ 2.3 ± 0.5 cc/g）は概ね妥当であると判断し、解析に用いることとした。

3.1.2. 一方向拡散試験（拡散係数の測定）

図Ⅲ-8に実験方法の概念図を示す。まず、図Ⅲ-5のコンクリート試料を切断し、18 mm×20 mmの平板（厚さは数cm程度）状に成型した。Csを一方向に拡散させるため、成型し

たコンクリート平板の側面及び底面をエポキシ樹脂で固め、Cs との接触面（以下、「浸透面」という）が 1 面のみとなるようにした。CsI 粉末を浸透面に設置したものを、図Ⅲ-8 に示すように、水を入れた耐圧容器に入れて加熱し、2 atm で 10 日間加圧することで、Cs をコンクリート内に浸透させた。その後、図Ⅲ-9 に示す通り、紙やすりを敷いたターンテーブルを用いて表面から 0.5 mm ずつ削り取って粉末とし、蛍光 X 線分析（XRF : X - Ray Fluorescence）によって粉末中の Cs 量を測定した。

図Ⅲ-10 に、表面の Cs 量を 1 として規格化した場合の、コンクリート深さ方向の Cs 分布を示す。また、以下の Fick の拡散方程式を用いて Cs 分布を予測した結果を併せて示す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{式(10)}$$

ここで、 C は濃度、 x は深さ、 D は拡散係数である。図Ⅲ-10 の結果から、今回用いたコンクリート試料中の Cs の拡散係数は $1.0E-12 \text{ m}^2/\text{s}$ 程度と推測された。なお、過去に実施された Cs の浸透実験[7, 8]においては、表面から 0.5 mm 程度の深さでは拡散係数が小さく（深さ方向の濃度変化が大きく）、それより深いところでは拡散係数が大きく（深さ方向の濃度変化が小さく）なっているが、本研究では簡単のため、拡散係数は浸透深さによらず一定とした。上記の Cs の浸透実験[7]においては、深さ 0.5 mm 程度までの拡散係数が $3.5E-14 \text{ m}^2/\text{s}$ 、それより深いところでの拡散係数が $4.0E-12 \text{ m}^2/\text{s}$ と評価されており、今回の実験で得られた値 $1.0E-12 \text{ m}^2/\text{s}$ はその中間的な値となっており、妥当な結果であると考えられる。

ここで、本実験では CsI の粉末を直接コンクリートに接触させていること、また、水蒸気で加圧することによって Cs をコンクリート内に浸透させていることから、3.1.3 項で後述する Cs の浸透試験とは体系が異なる。また、浸透面の面積が $18 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ と比較的大きいためある程度平均化されるとは考えられるものの、コンクリート試料の骨材の分布はランダムであることから、更なる不確かさ低減のためには、より多くのサンプルに対する試験が必要であると考えられる。これらのことに起因する不確かさはあるものの、今回の解析では暫定的に $1.0E-12 \text{ m}^2/\text{s}$ をコンクリート内の Cs 拡散係数のインプットとして使用することとした。

3.1.3. Cs 浸透試験

図Ⅲ-11 に実験方法の概念図を示す。まず、3.1.1 項と同様に、図Ⅲ-5 のコンクリート試料を切断し、5 mm×5 mm×4.5 mm に成型したコンクリートブロックを複数作製した。Cs 浸透試験では、コンクリートブロック内への Cs の拡散を評価するため、ブロック形状のまま、3.1.1 項と同様の CsI 水溶液（初期 Cs 濃度：1050 ppm、3 cc（液/固比=27））に投入した。コンクリート内に浸透した Cs 量の時間変化を直接測定することは難しいため、CsI 水溶液中の Cs 濃度の時間変化を測定した（初期濃度との差分によって、コンクリート内への浸透量を算出可能であるため）。液/固比に大きな影響を与えないよう、1 回の測定あたりに採取する液量はなるべく少量（10 μl）とし、100 ml に希釈した後、3.1.1 項と同様に ICP-MS により Cs 濃度を測定した。

図Ⅲ-12 に、3 つのコンクリートブロックに対する CsI 水溶液中の Cs 濃度の時間変化の測定結果を示す。図Ⅲ-12 のエラーバーは 6 回の測定における標準偏差を示している。図Ⅲ-12 より、どのコンクリートブロックに対しても、Cs がコンクリート内に徐々に浸透することによって、液相中の Cs 濃度が低下する傾向が確認された。また、3 つのコンクリートブロックに対する最終的な Cs 濃度の低下幅（=Cs の浸透量）は大きくバラついた。これは、図Ⅲ-12 中に示す通り、骨材がコンクリートブロックによってランダムに分布していることが要因の 1 つとして考えられる。

3.2. Cs 浸透実験のシミュレーション

2 章で構築した解析手法を用いて、3.1.3 項で実施した Cs 浸透試験のシミュレーションを実施した。解析条件及び解析体系は表Ⅲ-1 と同様であり、3.1.1 項で評価した分配係数及び 3.1.2 項で評価した拡散係数をインプットとして用いた。

図Ⅲ-13 に、コンクリート内部における Cs 濃度分布及び水溶液中の Cs 濃度の時間変化を解析し、Cs 浸透実験の結果と比較した結果を示す。解析結果は、Cs の浸透によって徐々に水溶液中 Cs 濃度が低下し、やがて分配平衡に近づくことで一定値に漸近する傾向を再現した。このことから、2 章で構築した解析手法が、コンクリート内部 b への Cs 浸透解析に適用可能であることが示唆された。

しかしながら、図Ⅲ-12 に示す通り、コンクリートブロックごとの実験結果のバラつきが大きいため、現時点において、個々のコンクリートの特性に応じた精度の良いシミュレーションは困難である、例えば、図Ⅲ-13 に分配係数を変化させた場合の平衡状態におけ

る溶液濃度を点線で示しているが、本実験データを包絡する分配係数の値から、分配係数は概ね 0.5~4 であると考えられ、1 桁程度の不確かさがあるものと考えられる。従って、解析手法の更なる高度化のためには、コンクリートを多成分系に拡張し、骨材等の分布が既知の供試体を用いた試験との比較によって検証することが必要であると考えられる。

4. Ⅲの結論と今度の課題

様々なコンクリート性状等の条件に対する Cs 浸透挙動のシミュレーションを可能とし、実効拡散係数等の実用的なパラメータに対する最適解を得ることに資するため、コンクリート内への Cs 浸透挙動の 3 次元解析手法の開発を実施した。初版として、コンクリートを 1 成分で模擬し、固液界面での分配平衡及びコンクリート内部での拡散による Cs 移行を考慮した解析手法を構築した。分離効果試験によって取得した分配係数及び拡散係数を用いて、コンクリートブロックへの Cs の浸透実験のシミュレーションを実施した結果、コンクリート内への Cs の浸透による水溶液中の Cs 濃度の低下傾向を概ね再現し、解析手法の適用性を確認した。

課題としては、骨材等の成分がランダムに分布していることに起因する実験データのバラつきが大きく、このことがシミュレーションの精度低下の原因となることが挙げられる。今後、この課題を解決するためには、コンクリートを多成分系に拡張すると共に、骨材等の分布が既知のコンクリートを用いた実験との比較による検証を実施する必要があるものと考えられる。また、今回は特に着目しなかったが、実際には以下のようなパラメータが Cs の浸透挙動に影響を与えるものと考えられる。

- コンクリートの組成の違いによる化学的影響
- クラック、細孔などの詳細形状の影響
- pH、競合イオンの存在など水溶液の性状の影響

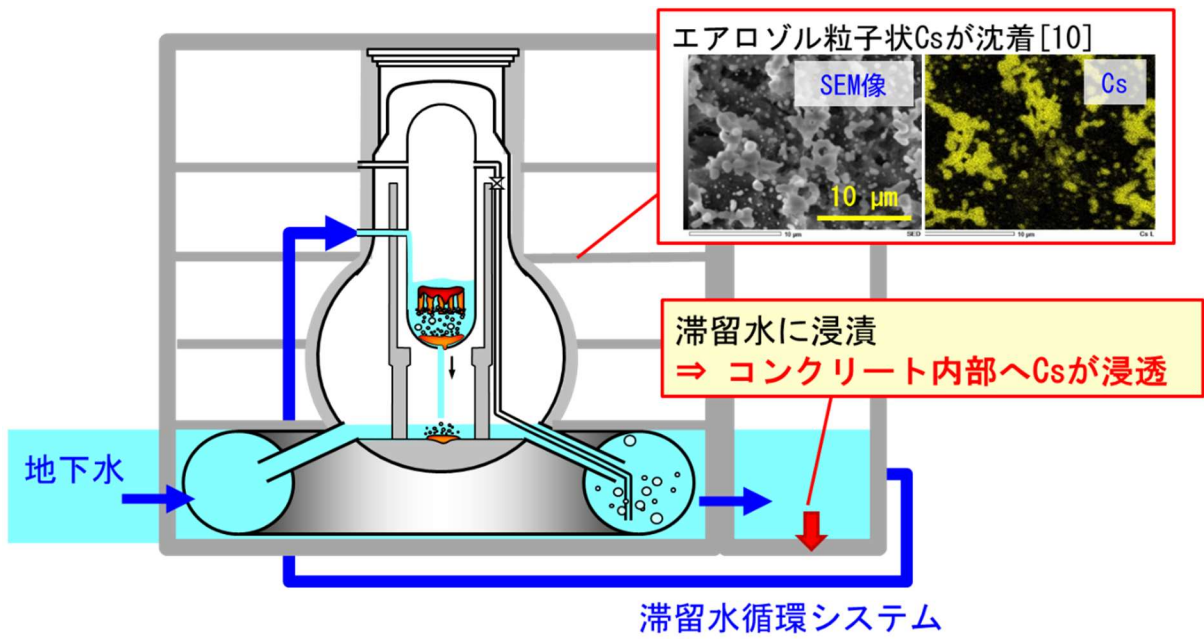
これらの影響を実験的に把握し、解析モデルとして組み込むことによって、より精度の高い Cs 浸透挙動の評価が可能になるものと考えられる。

表Ⅲ-1 コンクリート内へのCs浸透の試解析条件

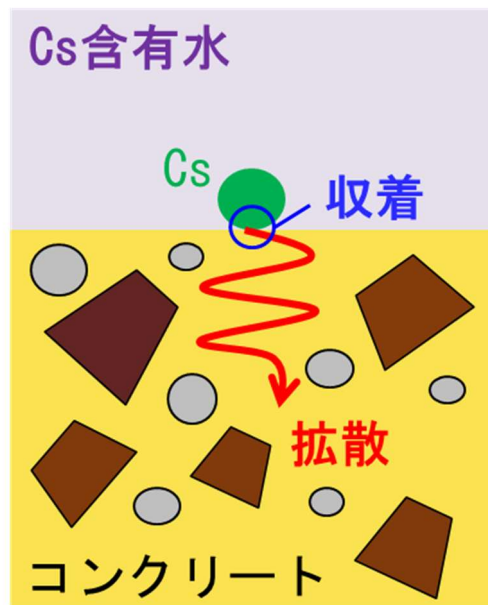
パラメータ	計算条件
Cs 含有水	
水溶液中 Cs 初期濃度	1050 ppm
水溶液体積	3 cc
コンクリート	
形状	5 mm×5 mm×4.5 mm のブロック形状
成分	単一成分
初期密度	1.95 g/cc (実験サンプルの平均値)
Cs 移行パラメータ	
拡散係数	1.0E-12 m ² /s
分配係数	2.3 cc/g
計算パラメータ	
計算領域	コンクリート内部 (図Ⅲ-3 参照)
解析メッシュ形状	6 面体メッシュ (1 辺 0.1 mm)
解析メッシュ数	112,500

表Ⅲ-2 バッチ試験結果及び分配係数の評価結果

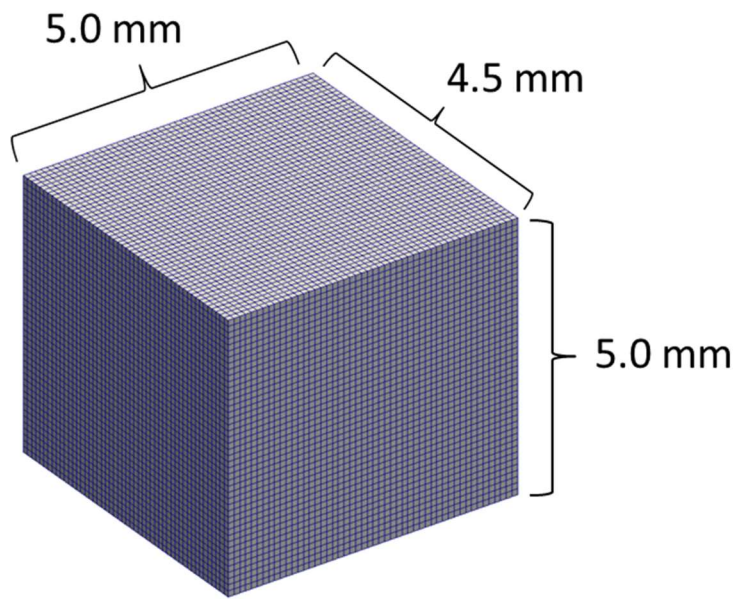
サンプル No.		1	2	3	平均値
① 重量 [g]		0.20258	0.21052	0.21103	0.20804
② 液量 [cc]		3	3	3	3
Cs 濃度 [ppm]	③ 液相 (初期)	1050	1050	1050	1050
	④ 液相 (終了時)	877	921	919	906
⑤ コンクリート中 Cs 浸透量 (終了時) [g] <u>$((③-④) \times ② \times 1E-6)$</u>		5.19E-04	3.87E-04	3.93E-04	4.33E-04
⑥ 水中 Cs 濃度 (終了時) [g/cc] <u>$(④ \times ② \times 1E-6 / ②)$</u>		8.77E-04	9.21E-04	9.19E-04	9.06E-04
⑦ コンクリート中 Cs 濃度 (終了時) [g/g-concrete] <u>$(⑤ / (①+⑤))$</u>		2.56E-03	1.83E-03	1.86E-03	2.08E-03
分配係数 [cc/g] <u>$(⑦ / ⑥)$</u>		2.9	2.0	2.0	2.3



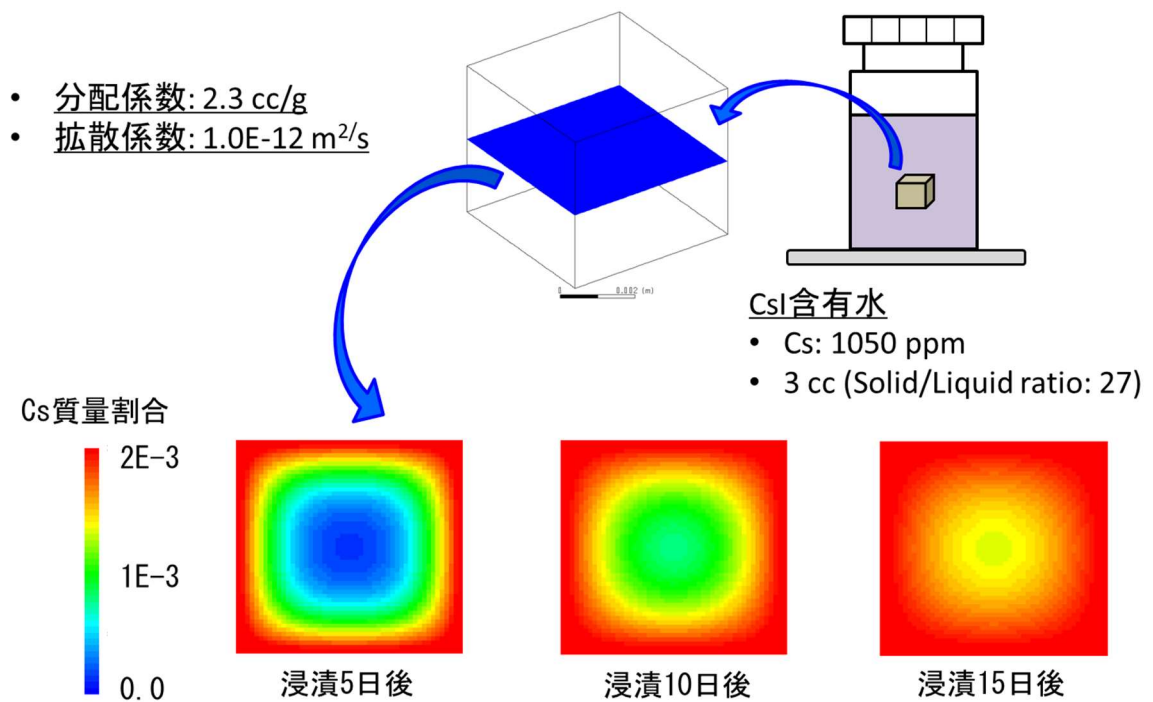
図Ⅲ-1 1F 建屋内におけるCsの性状の概念図



図Ⅲ-2 コンクリート内へのCsの浸透挙動の概念図



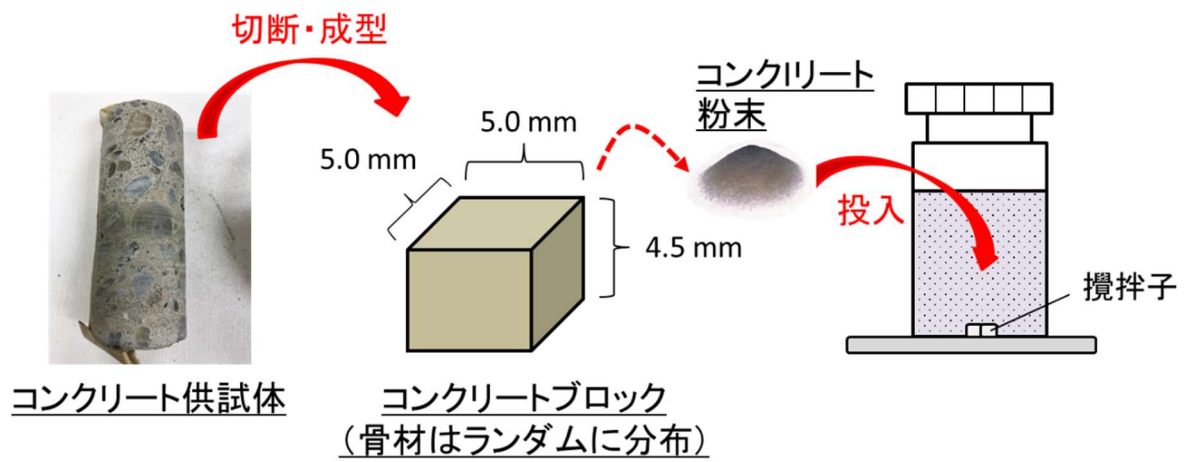
図Ⅲ-3 コンクリート内へのCs浸透解析における計算領域及びメッシュ分割



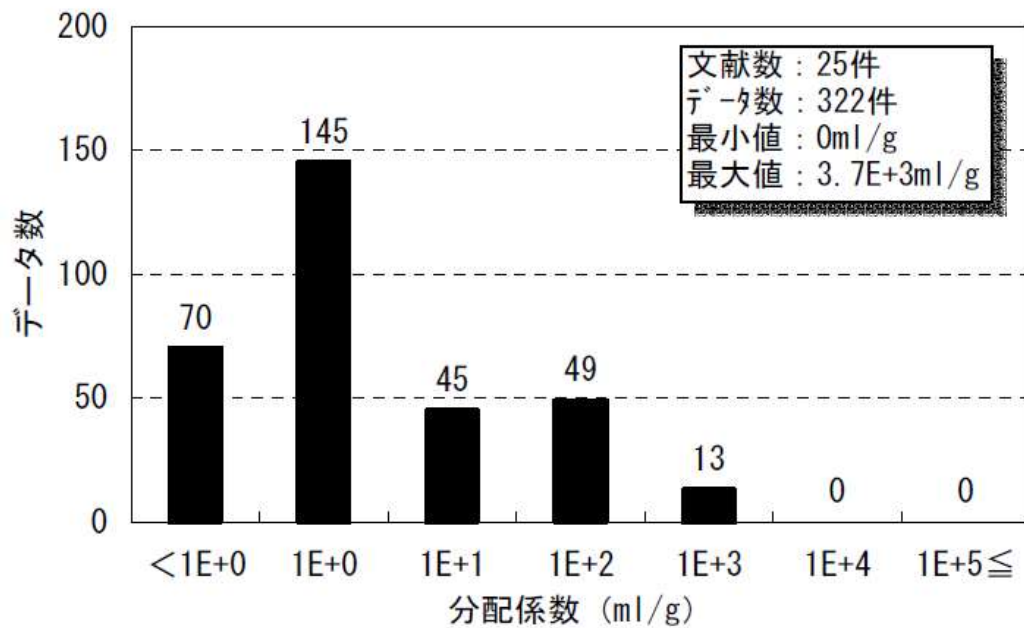
図Ⅲ-4 試解析結果例（コンクリートブロックの中心断面におけるCsの質量割合の分布の時間変化）



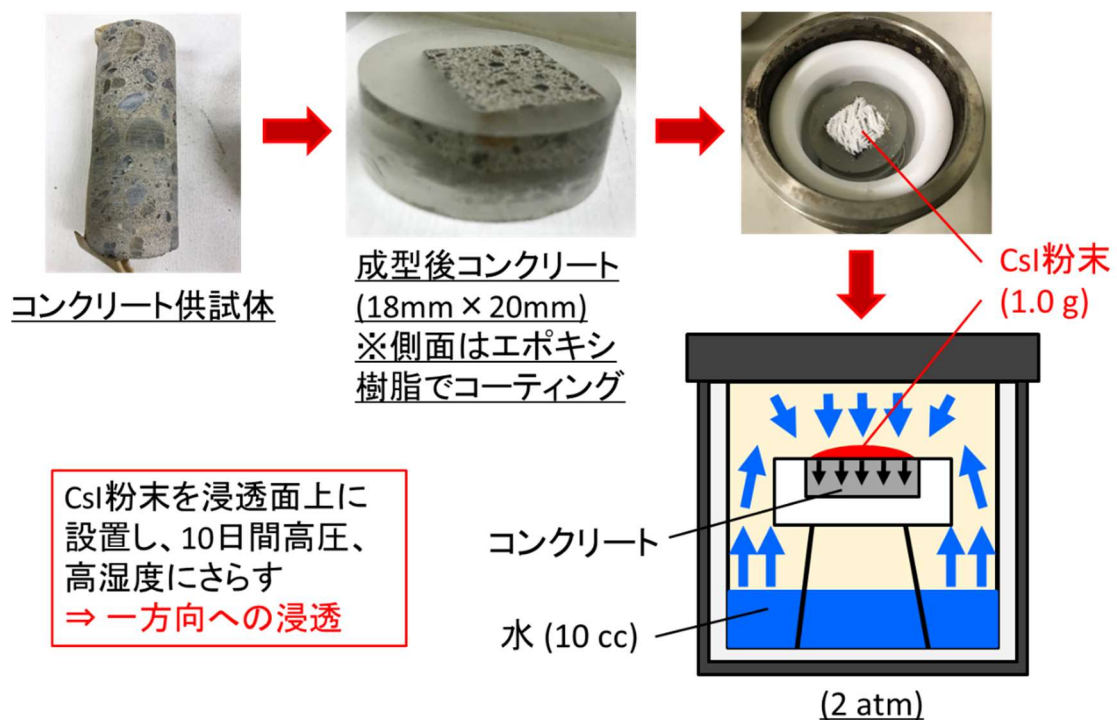
図Ⅲ-5 コンクリート供試体（東京都市大学の原子力研究所のコアボーリング試料）



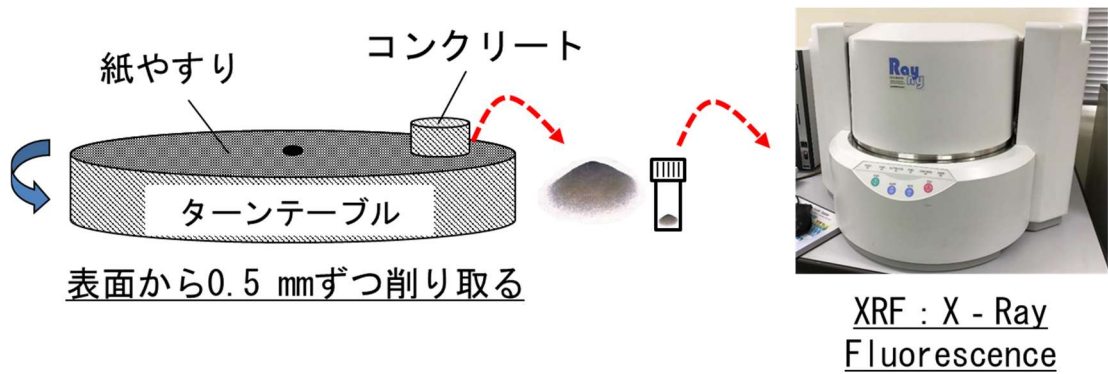
図Ⅲ-6 バッチ実験方法の概念図



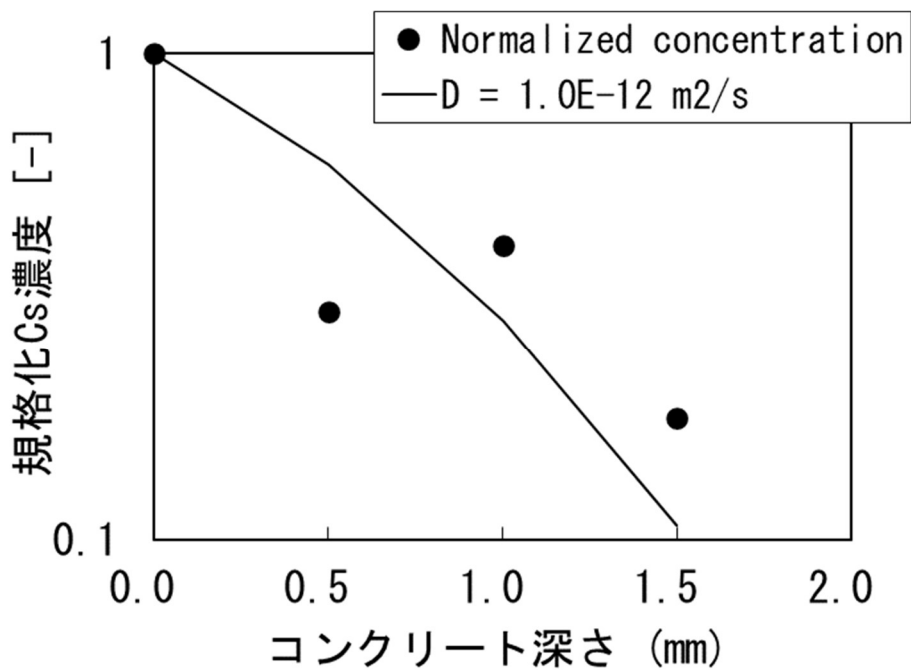
図Ⅲ-7 セメント系材料に対する Cs 分配係数に係る既存の実験結果（文献[2]より抜粋）



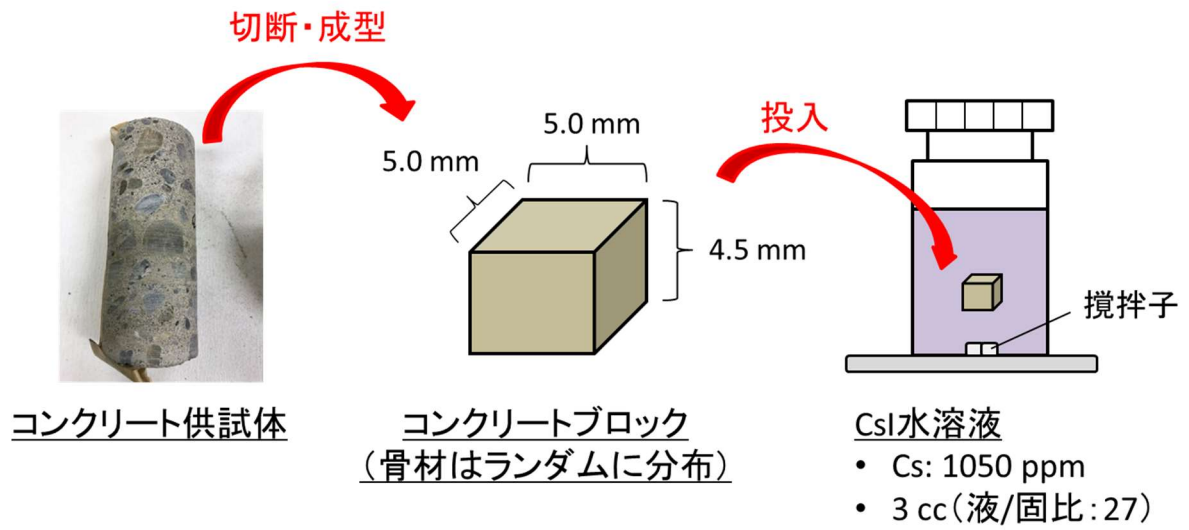
図Ⅲ-8 拡散係数測定のための一方向拡散試験の概念図



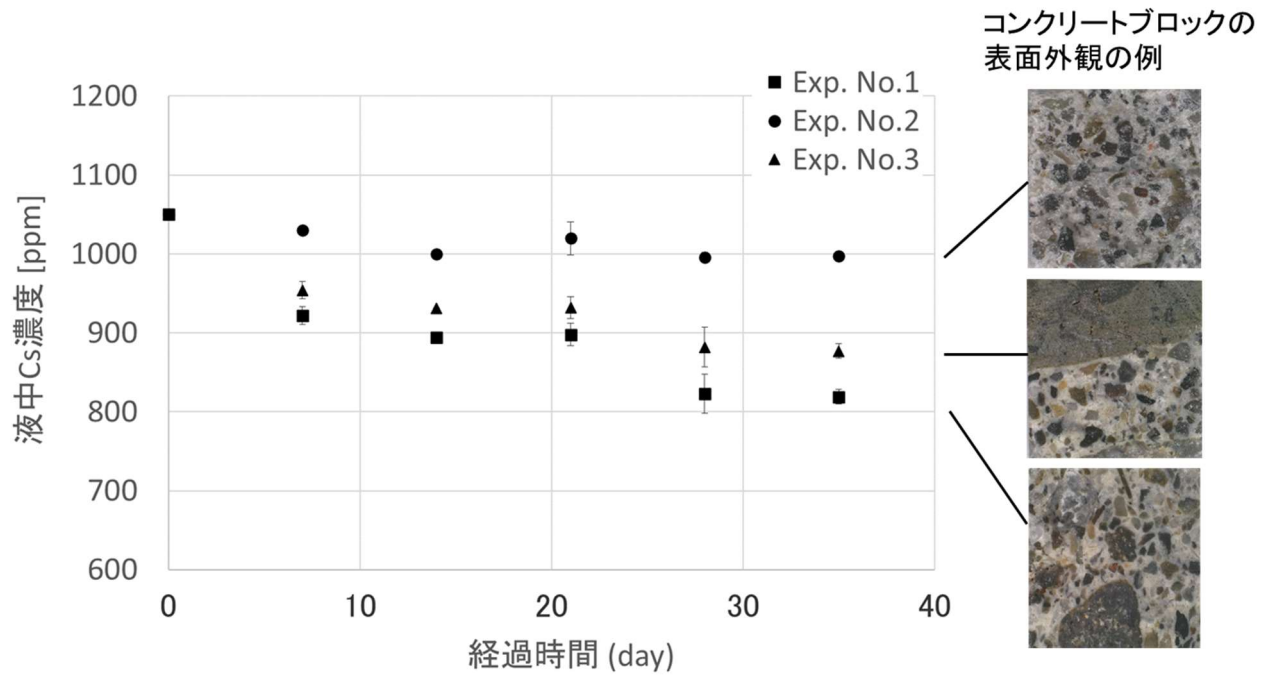
図Ⅲ-9 拡散係数測定のための一方向拡散試験の概念図
(浸透後のCsの深さ方向分布の測定方法)



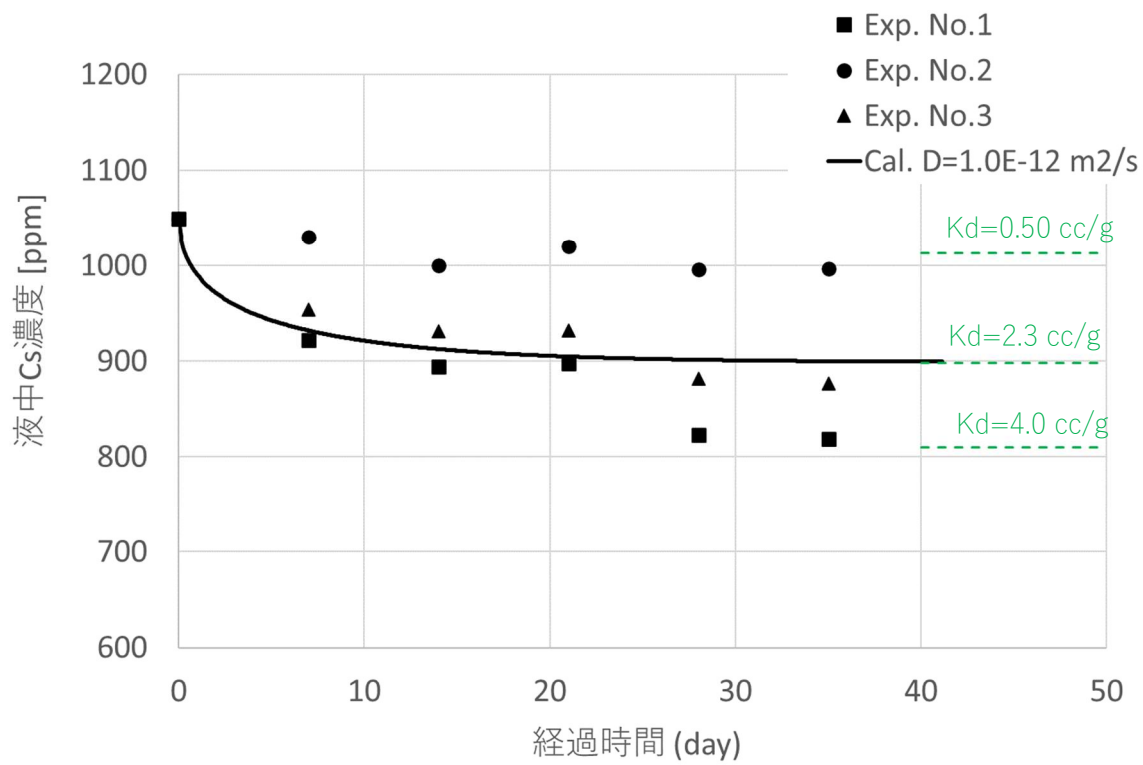
図Ⅲ-10 深さ方向のCs濃度分布の測定結果及び拡散係数の評価結果



図Ⅲ-11 Cs 浸透試験の概念図



図Ⅲ-12 Cs 浸透試験結果 (液中 Cs 濃度の時間変化)



図Ⅲ-13 Cs 浸透試験のシミュレーション結果（液中 Cs 濃度の時間変化）

5. Ⅲの参考文献

- [1] 渡辺ら, “汚染コンクリートの解体およびそこから生じる廃棄物の合理的処理・処分の検討 (2) コンクリート廃棄物管理シナリオ解析”, 日本原子力学会 2018 年春の年会, 2018 年 3 月 26 日~28 日, 大阪大学吹田キャンパス, 3L01, 2018.
- [2] 核燃料サイクル開発機構, “セメント系材料に対する核種の収着データベースの整備 (研究報告)”, JNC TN8400 2001-029, 2002 年 1 月.
- [3] 杉山ら, “収着基礎データに基づくセメント水和物への核種収着機構のモデル解析”, 電力中央研究所報告, T02025, 2003 年 4 月.
- [4] 杉山ら, “海水系地下水におけるセシウム、ストロンチウムのカルシウムシリケート水和物への収着 - 吸着競合反応の観察とモデル解析 -”, 電力中央研究所報告, L05003, 2006 年 7 月.
- [5] ANSYS, Fluent 18.2 Theory Guide, ANSYS Inc, San Diego, 2017.
- [6] 原澤ら, “セメント水和物への Cs、Sr イオンの収着に及ぼすアルカリイオンの影響”, 日本原子力学会 2018 年秋の大会, 2018 年 9 月 5 日~7 日, 岡山大学津島キャンパス, 2F16, 2018.
- [7] A. Atkinson, et al., Diffusion and Sorption of Cesium, Strontium, and Iodine in Water-Saturated Cement, Nucl. Technol. vol.81, 100-113, 1988.
- [8] I. Sato, et al., Penetration behavior of water solution containing radioactive species into dried concrete/mortar and epoxy resin materials, J. Nucl. Sci. Technol., vol.52, 580-587, 2015.
- [9] 佐々木ら, “アルカリイオン濃度に基づくコンクリートの炭酸化による pH 遷移に関する解析的研究”, コンクリート工学年次論文集, vol.25, 689-694, 2003.
- [10] 宮原ら, “格納容器及び原子炉建屋内におけるエアロゾル沈着量評価手法の開発 (1) エアロゾル沈着挙動に係る表面材質の影響”, 日本原子力学会 2018 年秋の大会, 2018 年 9 月 5 日~7 日, 岡山大学津島キャンパス, 1B15, 2018.

IV. 結論と今後の展望

本研究では、SA 時の FP 挙動評価手法の精度向上を通じて、1F 廃炉における廃棄物対策に必要な 1F 炉内の放射能分布及び汚染形態の正確な把握に資することを目的として、長半減期核種であり、1F 内の主要汚染源である Cs に着目し、RCS 内の化学挙動及びコンクリート内への浸透挙動の評価手法高度化のためのデータベースや解析手法の構築、移行挙動再現実験を実施した（これらの短期的及び長期的な Cs の挙動は、1F 内での Cs 挙動として重要なものであり、1F 内での Cs 分布を予測するために評価手法の精度向上が必要な項目である）。

- II 部では、短期的な FP 挙動として、RCS 内の Cs 化学挙動に着目した。1 章では、RCS 中の FP 化学挙動に係るデータベース「ECUME」構築の一環として、文献データ及び第一原理計算を用いた理論計算を用いて、Cs-I-B-Mo-O-H 系化学反応速度定数のデータベースの初版を構築した。また、本データベースを用いた試解析として一様な閉鎖系内での化学反応計算を実施した結果、Cs-I-B-Mo-O-H 系化学反応による化学形の変化を適切に解析でき、また、平衡到達時の組成も熱力学平衡計算と矛盾なく概ね一致したことから、本データベースは化学反応速度を考慮した Cs-I-B-Mo-O-H 系の FP 化学計算に適用可能なものであるとの結論を得た。
- II 部の 2 章では、上述の FP 化学データベース ECUME の一部 (Cs-I-O-H 系化学反応) の検証及び改良に資するための実験データを取得すると共に、重要化学種である CsI の RCS 内の移行挙動を解明することを目的として、TGT を有する実験装置 TeRRa を用いた CsI の移行挙動の再現実験を実施した。沈着物及び浮遊物の物理化学形態を詳細に分析した結果、RCS の高温 (>900 K) 領域において Cs-I-O-H 系化学反応によりガス状 I が生成し、化学反応速度の効果によって下流側に移行すること、850 ~700 K の温度領域において、凝縮により壁面に付着した CsI とステンレス鋼表面との化学反応によって Cs₂CrO₄ が生成することなど、いくつかの CsI の化学反応 (ガス状 I 生成) メカニズムを明らかにした。FP 化学データベースの検証及び改良においては、気相中の化学反応だけでなく、固相反応も含めた FP 移行挙動を総合的に考慮することが必要であることから、今後の FP 化学データベースの検証及び改良に資する有用なデータが取得されたと言える。

- Ⅲ部では、Cs の長期的な挙動として、コンクリート内への Cs 浸透挙動に着目した。様々なコンクリート性状等の条件に対する Cs 浸透挙動のシミュレーションを可能とし、実効拡散係数等の実用的なパラメータに対する最適解を得ることに資するため、コンクリート内への Cs 浸透挙動の 3 次元解析手法の開発を実施した。初版として、コンクリートを 1 成分で模擬し、固液界面での分配平衡及びコンクリート内部での拡散による Cs 移行を考慮した解析手法を構築し、Cs 浸透実験との比較によって、解析手法の適用性を確認した。

これらの研究成果により、短期的な FP 挙動としては Cs-I-B-Mo-O-H 系の化学反応速度及び CsI の移行挙動再現実験によって得られたステンレス鋼表面と CsI 付着物の化学反応等の化学挙動を考慮した 1F 炉内の Cs 分布評価が可能となった。また、長期的な挙動としては、コンクリート内における Cs の浸透挙動を、様々なパラメータを持つコンクリートに対して評価可能となった。これらは、本研究の目的である SA 時の短期的及び長期的な FP 挙動評価手法の精度向上につながるものであり、局所的な線量率測定やサンプル分析では汚染分布や汚染形態の全体像を把握することが困難な 1F において、発生する廃棄物の種類や内包する放射能の正確な予測に基づき、一時保管場所や処分場の確保、切断等による減容設備の安全設計検討（セルの負圧管理、HEPA フィルタ等の切断時のダスト飛散対策）、浸透汚染に対する廃棄物量低減のためのはつり深さやその方法の検討などの廃棄物対策の策定に資するものであると考えられる。

なお、本研究において構築した FP 化学データベース及びコンクリート内への Cs 浸透挙動の解析手法は初版であるため、今後の展望としては、これらのツールの更なる検証及び改良を行い、実際の 1F 炉内の Cs 分布評価を高精度に評価可能にすることが望まれる。

FP 化学データベースについては、本研究で取得された CsI 移行挙動再現実験のデータを反映して、気相中の化学反応速度の絞り込みやチューニング、固相を含む化学反応の追加を実施する必要がある。その後、B や Mo を含む系において同様の実験データを取得し、検証・改良を継続的に実施することによって、最終的に 1F 炉内の Cs 分布評価に必要な Cs-I-B-Mo-O-H 系の FP 挙動データベースを完成させる必要がある。

コンクリート内への Cs 浸透の解析手法については、骨材等の成分がランダムに分布し

ていることに起因する実験データのバラつきが大きく、このことがシミュレーションの精度低下の原因となることが課題として考えられる（例えば、本研究で実施した実験においては、同じコンクリート供試体から切り出したコンクリートブロックへの Cs 浸透量に 1 桁前後のバラつきがあるため、Cs 浸透量の解析精度としても ± 1 桁程度の不確かさがあると言える）。実用に耐えうる解析精度の目標としては、数割程度の不確かさで浸透量や浸透深さを予測できることが望ましい。この課題の解決のためには、コンクリートを多成分系に拡張すると共に、骨材等の分布が既知のコンクリートを用いた実験との比較による検証を実施する必要があるものと考えられる。また、コンクリートの組成の違いによる化学的影響、クラックや細孔等の詳細形状の影響、pH や競合イオンの存在など水溶液の性状の影響についても実験的に把握し、解析モデルとして組み込むことによって、より精度の高い Cs 浸透挙動の評価が可能になるものと考えられる。

V. 略語集

1F : 福島第一原子力発電所

SA : シビアアクシデント (Severe Accident)

FP : 核分裂生成物 (Fission Product)

PCV : 原子炉格納容器 (Primary Containment Vessel)

R/B : 原子炉建屋 (Reactor Building)

RCS : 原子炉冷却系 (Reactor Coolant System)

T/B : タービン建屋 (Turbine Building)

RPV : 原子炉圧力容器 (Reactor Pressure Vessel)

TGT : 温度勾配管 (Temperature Gradient Tube)

PSL : ポリスチレンラテックス (Polystyrene Latex)

Dp50 : (カスケードインパクターの) カットオフ粒径

ICP-MS : 誘導結合プラズマ質量分析 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

SEM : 電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope)

EDS : エネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

XRD : X 線回折 (X-Ray Diffraction)

TG-DTA : 示差熱天秤 (Thermogravimeter-Differential Thermal Analyzer)

VI. 謝辞

本論文は筆者が東京都市大学大学院総合理工学研究科共同原子力専攻博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものです。同専攻教授佐藤先生には、指導教官として本研究の遂行にあたって終始、ご指導を頂きました。同専攻准教授松浦先生、同専攻准教授羽倉先生にはコンクリート内における Cs の分析等に関して、様々なアドバイスを頂きました。また、東京都市大学同専攻教授鈴木先生、准教授松浦先生及び早稲田大学理工学術院先進理工学研究科共同原子力専攻教授大木先生には、副査として数々のご助言・ご指導を頂きました。ここに、上記諸先生方への深謝の意を表します。

また、本研究は日本原子力研究開発機構と共同で実施されました。本研究を技術的にサポートして下さった逢坂様、三輪様、鈴木様をはじめ同機構性能高度化技術開発グループの皆様に深く感謝いたします。