

シビアアクシデント時の格納容器内ヨウ素挙動解析コードの開発と国際標準問題ISP41への適用

Development of Iodine Analysis Codes for Chemical and Mass Transport Behavior under Severe Accident Condition and Their Application to International Standard Problem No.41

飯塚 弘之 (Hiroyuki Iizuka)*

要約 シビアアクシデント時では、過熱した炉心から放射性核分裂生成物が格納容器内へ漏出し、さらに環境へ放出される可能性がある。ヨウ素原子を含む化学種（以後ヨウ素化学種と呼ぶ）は揮発性があり環境へ拡散し易く、さらに甲状腺などに吸収され易い。このためヨウ素化学種は放出される核分裂生成物の中で最も重要であり、格納容器内のヨウ素化学種の挙動を評価することが重要になる。

本研究では、シビアアクシデント時の格納容器内のヨウ素挙動について、3つのモデルすなわち、(1)IMPAIRコードモデル、(2)LIRICモデルおよび(3)Taghipourらのモデルを採用して解析コードを開発した。そして、無機ヨウ素に関する国際標準問題ISP41に対し、開発した各コードの妥当性を検証した。その結果、(1)IMPAIRコードのモデルは実験結果をあまり良く再現しない。(2)LIRICモデルおよびTaghipourらのモデルは、いずれも実験結果の再現性が良い。この結果はAECL(Canada)およびNRIR(Czech Republic)の解析を除くとISP41に対し国際比較した他のどの機関のものよりも良く実験結果と良く一致する。

キーワード シビアアクシデント、ヨウ素、格納容器、国際標準問題、ISP41

Abstract In a severe reactor accident, radioactive fission products could potentially be released from the degraded core to the environment through the containment. Among the radioactive fission products that could be released, the iodine is most important because of its volatility, high radio toxicity, and assimilation into the thyroid gland of the human body. For that reason, it is important to simulate the behavior of the iodine species in the containment. In this study, we developed three analysis codes using the different models of iodine behaviors, respectively. The three models are (1) of IMPAIR code, (2) of LIRIC code, and (3) Taghipour's. The developed three codes have been tested by using the International Standard Problem (ISP) No.41 exercise of the inorganic iodine to identify those validity and accuracy. The result of the each code reveals that (1) the code using IMPAIR model doesn't have an enough accuracy and (2) the both codes using the models of LIRIC code and Taghipour's are able to simulate the iodine behavior in the ISP41 exercise. The results of the last two codes agree with the experimental results of ISP41 better than any result by the other organizations except for AECL and NRIR joined in the ISP41.

Keywords severe accident, iodine, containment, International Standard Problem, ISP41

1. 研究の背景と目的

軽水炉における冷却材喪失事故時の炉心からのヨウ素放出量に関する安全審査指針では、重大事故と仮想事故を想定している。重大事故では非常用炉心冷却系が作動しているにも係わらず、被覆管の一部が破損する場合を想定し、仮想事故では非常用炉心冷却系の効果がないものとして、炉心からのヨウ素

放出に関して次の厳しい条件を仮定している。すなわち、重大事故と仮想事故で炉心から格納容器（containment vessel：CV）に放出されるヨウ素は、それぞれ1%と50%であり、そのうち90%は無機ヨウ素で10%が有機ヨウ素であるとし、また、CV内の無機ヨウ素の50%はCV内に沈着し残りが気相中に存在し漏洩に寄与するものとしている⁽¹⁾。

シビアアクシデント時のアクシデントマネーজে

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現在 コンピュータソフト開発(株)

ントに関する研究の中で、シビアアクシデント時のCV内ヨウ素挙動が環境への影響の観点から重要であると再認識され、実験および計算モデルに関する研究が実施された⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。また、世界各機関が所有するCV内ヨウ素挙動解析コードの予測性能の比較が、無機ヨウ素挙動に関する国際標準問題（ISP41）に対し実施された⁽⁵⁾。このISP41に対する各コードの結果と実験との比較は、CV内ヨウ素挙動の予測が非常に難しい技術であることを示した。

本研究は原子力防災対策の1つとして、万一シビアアクシデント時に放射性物質が環境へ放出するとした場合に、どれだけの量のヨウ素が環境へ放出される可能性があるかを評価する方法を向上すること、さらに安全審査指針で仮定されているCV内の漏洩に寄与するヨウ素割合の妥当性を再確認することを目的としている。上記の背景および目的に対し、本研究では、既存の3つの異なるヨウ素反応モデル①IMPAIRコードのモデル⁽⁶⁾、②LIRICコードのモデル⁽²⁾および③Taghipourらのモデル⁽³⁾を用いたCV内ヨウ素挙動解析コードを開発した。それらのコードをISP41に適用して妥当性の検証を行い、各モデルの適用可能性について検討した。

2. 開発したCV内ヨウ素挙動解析コード

採用した3つのモデルの特徴を表1に示す。最初に開発したのは、SalihらのIMPAIRコードのモデル⁽⁶⁾を使用したコードである。このモデルはコードが公開されているため、開発しやすく世界各機関に広く

表1 開発したCV内ヨウ素挙動解析コード

	ヨウ素挙動モデル	解法	モデルに関する補足
開発コード1	IMPAIRモデル ⁽⁶⁾ (ソース公開)	陽解法 (ADAMS法)	世界で最も広く用いられている
開発コード2	LIRICモデル ⁽²⁾ (ソース非公開)	陰解法	ISP41で良い結果を得たモデル、2001年報告
開発コード3	TAGHIPOURモデル ⁽³⁾ (ソース非公開)	陰解法	最新 Mechanistic モデル、2002年報告

用いられている⁽⁵⁾。このモデルには実験結果に基づいた経験式が主要な反応に含まれており、経験に基づくモデル（Empirical model）と呼ばれている⁽⁵⁾。後に示すように、このモデルを使用したコードの再現性は十分でないことが分かってきた。そこで、WrenらのLIRICコードのモデル⁽²⁾およびTaghipourらのモデル⁽³⁾を使用した2つのコードも開発した。LIRICコードのモデルは、多くの既知の素反応を組み合わせで作成されており、機構論的モデル（Mechanistic model）と呼ばれている。なお、このコードのソースは非公開となっている。一方、Taghipourらのモデルは、近年トロント大学で開発された機構論的モデルで、重要なヨウ素反応のみを考慮しLIRICモデルよりも簡略化されている。

2.1 CV内ヨウ素挙動モデル

開発したコードの中で最も詳細かつ良い検証結果を得ることができたLIRICモデルを中心に示す。Taghipourらのモデルについては、LIRICモデルと類似しており、相違がある部分について適宜示し、IMPAIRモデル⁽⁶⁾については省略する。なお、本研究で用いたLIRICモデルおよびTaghipourモデルは、文献⁽²⁾⁽³⁾に記載のない液相中で発生するO₂、H₂および初期に気相に存在するCO₂の気液相間の移動モデルを追加してコード作成を行った。

シビアアクシデント時には、炉心溶融時に炉心からヨウ素の化合物のCsIやRbI等がエアロゾルの化学形態でCV内に放出され、そのエアロゾルが格納容器スプレイや重力沈降によってCV内の水プール中に移

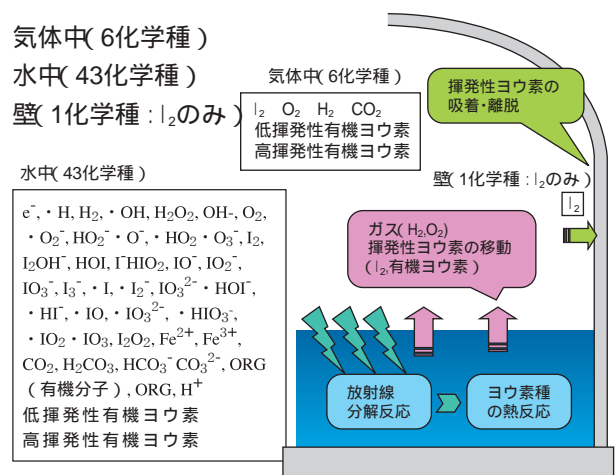


図1 LIRICモデルの概要

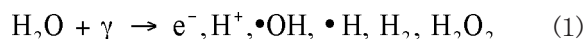
行し、そこで解離して I^- となる。開発した CV 内ヨウ素挙動解析コードは、ヨウ素化合物が水プールに移行した後の CV 内ヨウ素挙動を解析対象とする。

LIRIC モデルの概要を図 1 に示す。水プール内では LIRIC モデルに基づいて 43 の化学種を考慮した。水プール内では水の放射線分解反応により、ラジカルを含む活発に反応する分子および原子が生成される。それらの反応性の高い分子および原子とヨウ素原子あるいはヨウ素化合物が直接あるいは間接に反応して、揮発性の無機ヨウ素分子 I_2 や有機ヨウ素 (CH_3I 等) が生成される。これらの揮発性ヨウ素は CV 内の気相に移動する。気相では 6 化学種を考慮し、LIRIC モデルと同様に揮発性ヨウ素のうち無機ヨウ素分子 I_2 は壁への吸着を考慮した。上記の個々の反応モデルを以下に示す。

(1) 水の放射線分解反応

1 次系からの放出水、ECCS 系あるいは CV スプレイ系からの注水により、CV 内に水プールが形成される。LIRIC モデルで考慮する水の放射線分解反応を表 2 に示す。なお、表中の No. の後に「R」の付いたものは逆反応も考慮している。Taghipoure のモデルにおける水の放射線分解反応は LIRIC モデルとほぼ同

じである。表 2 中の No.1 ~ 6 の反応は水と 線の衝突による次の反応を表す。



No.7 ~ 46 の反応は、線と水分子の衝突で生成された化学種同士の反応である。

(2) 水中の無機ヨウ素反応

水の放射線分解反応で生成される反応性の高い分子および原子と、ヨウ素原子あるいはヨウ素化合物が反応し、揮発性の無機ヨウ素分子 I_2 が生成される。この過程による LIRIC と Taghipoure の無機ヨウ素反応モデルをそれぞれ表 3 と表 4 に示す。LIRIC モデルが 78 もの反応を取り上げているのに対し、Taghipoure のモデルは重要な 17 の反応に絞っている。表 3 中の LIRIC モデルの反応で、No. の前に「*」の付いたものは文献⁽²⁾に重要であると示めされている反応であり、これらの反応だけを使用し他のものを除いた場合に対しても、本研究では「簡略 LIRIC モデル」と呼んでモデルの検証を行った。これらの無機ヨウ素に関する代表的な反応を次に示す。

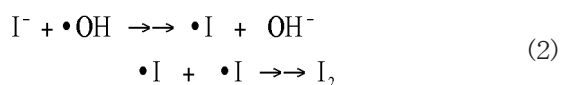


表 2 LIRIC モデルの水の放射線分解反応 (文献 (2))

No.	反応化学種	生成化学種	No.	反応化学種	生成化学種
1	(H ₂ O)	[e ⁻]	24	[\cdot OH]+[\cdot OH]	[H ₂ O ₂]
2	(H ₂ O)	[\cdot H]	25	[\cdot OH]+[HO ₂ \cdot]	[\cdot HO ₂]+[OH ⁻]
3	(H ₂ O)	[H ₂]	26	[\cdot OH]+[H ₂ O ₂]	[\cdot HO ₂]+(H ₂ O)
4	(H ₂ O)	[\cdot OH]	27	[\cdot OH]+[O ₂]	[\cdot H]+(H ₂ O)
5	(H ₂ O)	[H ₂ O ₂]	28	[\cdot OH]+[\cdot HO ₂]	[O ₂]+(H ₂ O)
6	(H ₂ O)	[H ⁺]	29	[\cdot O]+[\cdot HO]	[HO ₂ \cdot]
7	[e ⁻]+(H ₂ O)	[\cdot H]+[OH ⁻]	30	[H ₂ O ₂]+[\cdot O]	[\cdot O ₂]+(H ₂ O)
8	[e ⁻]+[e ⁻]+2(H ₂ O)	[OH ⁻]+[OH ⁻]+[H ₂]	31	[H ₂]+[\cdot O]	[\cdot H]+[OH ⁻]
9	[e ⁻]+[\cdot H]+(H ₂ O)	[OH ⁻]+[H ₂]	32	[\cdot O]+[HO ₂ \cdot]	[OH ⁻]+[\cdot O ₂ \cdot]
10	[e ⁻]+[H ⁺]	[\cdot H]	33	[\cdot O]+[O ₂]	[\cdot O ₃ \cdot]
11	[e ⁻]+[\cdot OH]	[OH ⁻]	34	[\cdot O ₃ \cdot]	[\cdot O]+[O ₂]
12	[e ⁻]+[O ₂]	[\cdot O ₂ \cdot]	35	[\cdot O ₃ \cdot]+[H ₂ O ₂]	[\cdot O ₂ \cdot]+[O ₂]+(H ₂ O)
13	[e ⁻]+[H ₂ O ₂]	[\cdot OH]+[OH ⁻]	36	[\cdot O ₃ \cdot]+[HO ₂ \cdot]	[\cdot O ₂ \cdot]+[O ₂]+[OH ⁻]
14	[e ⁻]+[\cdot O ₂ \cdot]+(H ₂ O)	[OH ⁻]+[HO ₂ \cdot]	37	[\cdot O ₃ \cdot]+[H ₂]	[O ₂]+[\cdot H]+[OH ⁻]
15	[e ⁻]+[HO ₂ \cdot]	[\cdot O]+[OH ⁻]	38	[\cdot HO ₂]+[\cdot O ₂ \cdot]	[O ₂]+[\cdot HO ₂]
16	[e ⁻]+[\cdot O]+(H ₂ O)	[OH ⁻]+[OH ⁻]	39	[\cdot HO ₂]+[\cdot HO ₂]	[H ₂ O ₂]+[O ₂]
17	[\cdot H]+[\cdot OH]	(H ₂ O)	40	[H ₂ O ₂]	[H ⁺]+[HO ₂ \cdot]
18	[\cdot H]+[\cdot H]	[H ₂]	41	[H ⁺]+[HO ₂ \cdot]	[H ₂ O ₂]
19	[\cdot H]+[O ₂]	[\cdot HO ₂]	42	[\cdot HO ₂]	[H ⁺]+[\cdot O ₂ \cdot]
20	[\cdot H]+[\cdot HO ₂]	[H ₂ O ₂]	43	[H ⁺]+[\cdot O ₂ \cdot]	[\cdot HO ₂]
21	[\cdot H]+[H ₂ O ₂]	[\cdot OH]+(H ₂ O)	44	[\cdot OH]+[OH ⁻]	[\cdot O]+(H ₂ O)
22	[\cdot H]+[\cdot O ₂ \cdot]	[HO ₂ \cdot]	45	[\cdot O]+(H ₂ O)	[\cdot OH]+[OH ⁻]
23	[\cdot OH]+[\cdot O ₂ \cdot]	[O ₂]+[OH ⁻]	46R	(H ₂ O)	[H ⁺]+[OH ⁻]

No.の後に「R」の付くものは逆反応あり、(H₂O)は水分子濃度を反応計算の中に考慮しない。

表3 LIRICモデルの無機ヨウ素反応(文献(2))

No.	反応化学種	生成化学種	No.	反応化学種	生成化学種
*1R	$[I_2]+[OH^-]$	$[I_2OH^-]$	*40	$[HOI]+[\cdot OH]$	$[I\cdot O]+(H_2O)$
*2R	$[I_2OH^-]$	$[HOI]+[I^-]$	*41	$[I\cdot O]+[\cdot OH]$	$[HIO_2]$
3R	$[HOI]+[HOI]$	$[HIO_2]+[H^+]+[I^-]$	42	$[I\cdot O_2]+[\cdot OH]$	$[H^+]+[IO_3^-]$
4	$[HOI]+[IO^-]$	$[IO_2^-]+[H^+]+[I^-]$	*43R	$[I^-]+[\cdot OH]$	$[I\cdot HOI]$
5	$[IO^-]+[IO^-]$	$[IO_2^-]+[I^-]$	*44	$[I_2]+[\cdot OH]$	$[HOI]+[I^-]$
6	$[I_2OH^-]+[IO^-]$	$[IO_2^-]+[H^+]+2[I^-]$	45	$[IO_3^-]+[\cdot OH]$	$[I\cdot O_3]+[OH^-]$
7R	$[HIO_2]+[HOI]$	$[IO_3^-]+2[H^+]+[I^-]$	46	$[I\cdot HOI]+[\cdot OH]$	$[OH^-]+[HOI]$
8	$[IO_2^-]+[IO^-]$	$[IO_3^-]+[I^-]$	47	$[I\cdot HIO_3]+[\cdot OH]$	$[IO_3^-]+(H_2O)$
9	$[IO_2^-]+[I_2OH^-]$	$[IO_3^-]+[H^+]+2[I^-]$	48	$[I\cdot I_2]+[\cdot OH]$	$[I_2]+[OH^-]$
10	$[HOI]+[HIO_2]+[I^-]$	$2[HOI]+[IO^-]$	49	$[I\cdot OH]+[I_3^-]$	$[OH^-]+[I_2]+[I^-]$
11R	$[HIO_2]$	$[IO_2^-]+[H^+]$	50	$[I^-]+[O^-]+(H_2O)$	$[I^-]+2[OH^-]$
*12R	$[I_2]+[I^-]$	$[I_3^-]$	51	$[IO^-]+[O^-]+(H_2O)$	$[I\cdot O]+2[OH^-]$
*13R	$[HOI]$	$[IO^-]+[H^+]$	52	$[IO_3^-]+[O^-]+(H_2O)$	$[I\cdot O_3]+2[OH^-]$
14	$[I^-]+[e^-]$	$[I^-]$	53	$[I^-]+[H_2O_2]$	$[IO^-]+(H_2O)$
15	$[I_2]+[e^-]$	$[I_2^-]$	*54R	$[I_2OH^-]+[H_2O_2]$	$[HIO_2]+[I^-]+(H_2O)$
16	$[IO_3^-]+[e^-]$	$[IO_3^{2-}]$	*55	$[HIO_2]+[OH^-]$	$[I^-]+[O_2]+(H_2O)$
17	$[I_2^-]+[e^-]$	$[I^-]+[I^-]$	56	$[I\cdot O_3]+[H_2O_2]$	$[H^+]+[I\cdot HO_2]+[IO_3^-]$
18	$[e^-]+[I_3^-]$	$[I^-]+[I_2^-]$	57	$[I^-]+[H_2O_2]$	$[I\cdot HO_2]+[H^+]+[I^-]$
19	$[I\cdot HOI]+[e^-]$	$[I^-]+[OH^-]$	*58R	$[I^-]+[I^-]$	$[I_2^-]$
20	$[I^-]+[H]$	$[H^+]+[I^-]$	59	$[I\cdot HOI]+[I^-]$	$[I_2^-]+[OH^-]$
21	$[I_2]+[H]$	$[I_2^-]+[H^+]$	*60	$[I\cdot HOI]$	$[I^-]+[OH^-]$
22	$[I_2^-]+[H]$	$2[I^-]+[H^+]$	61	$[H^+]+[O_2]+[I_2^-]$	$[I\cdot HO_2]+[I_2]$
23	$[I_3^-]+[H]$	$[I^-]+[I_2^-]+[H^+]$	*62	$[I_2^-]+[I_2^-]$	$[I_3^-]+[I^-]$
24	$[I\cdot H]+[I^-]$	$[I\cdot HI]$	*63	$[I_2^-]+[I^-]$	$[I_3^-]$
25	$[I\cdot HOI]+[I\cdot H]$	$[I^-]+(H_2O)$	*64	$[I^-]+[I^-]$	$[I_2]$
26	$[IO_2^-]+[I\cdot O_2^-]+(H_2O)$	$[I\cdot O]+2[OH^-]+[O_2]$	65	$[HOI]+[I_2^-]$	$2[I^-]+[I\cdot O]+[H^+]$
*27	$[I_2]+[O_2^-]$	$[I_2^-]+[O_2]$	66	$[I\cdot IO_3^-]+(H_2O)$	$[I\cdot HIO_3^-]+[OH^-]$
*28	$[HOI]+[I\cdot O_2^-]$	$[OH^-]+[I^-]+[O_2]$	67	$[I\cdot IO_3^-]+[I^-]$	$[IO_2^-]+[I\cdot O]$
29	$[I_3^-]+[I\cdot O_2^-]$	$[O_2]+[I^-]+[I_2^-]$	68	$[I\cdot IO_2]+[I^-]$	$[I_2]+[I\cdot O_2^-]$
*30	$[I_2^-]+[I\cdot O_2^-]$	$[O_2]+2[I^-]$	69	$[I\cdot HI]+(H_2O)$	$[H_2]+[OH^-]+[I^-]$
31	$[I\cdot O]+[I\cdot O_2^-]$	$[IO^-]+[O_2]$	70	$[H^+]+[I\cdot HI]$	$[H_2]+[I^-]$
32	$[I\cdot O]+[I\cdot O_2^-]+(H_2O)$	$[HOI]+[O_2]+[OH^-]$	71	$[I_2^-]+[I\cdot HOI]$	$[I_3^-]+[OH^-]$
33	$[IO_3^-]+[I\cdot O_2^-]$	$[I\cdot IO_3^{2-}]+[O_2]$	72	$[I\cdot HOI]+[I^-]$	$[I_2]+[OH^-]$
34	$[IO_3^-]+[I\cdot O_2^-]+(H_2O)$	$[I\cdot HIO_3^-]+[O_2]+[OH^-]$	73	$[I\cdot HOI]+[I\cdot HOI]$	$[I_2]+2[OH^-]$
35	$[I\cdot HO_2]+[I_2^-]$	$[I_2]+[HO_2]$	74	$[I\cdot O]+[I\cdot O]$	$[I_2O_2]$
36	$[HOI]+[I\cdot HO_2]$	$[O_2]+[I^-]+(H_2O)$	75R	$[I_2O_2]+(H_2O)$	$[IO_2^-]+[HOI]+[H^+]$
37	$[IO_2^-]+[I\cdot HO_2]$	$[I\cdot O]+[OH^-]+[O_2]$	76	$[I\cdot O]+[IO_2^-]$	$[I\cdot O_2]+[IO^-]$
38	$[I\cdot HO_2]+[I_2]$	$[H^+]+[O_2]+[I_2^-]$	77	$[I\cdot IO_2]+(H_2O)$	$[I\cdot HIO_3^-]+[H^+]$
39	$[I^-]+[\cdot OH]$	$[HOI]$	78R	$2[I\cdot HIO_3^-]$	$[IO_3^-]+[IO_2^-]$

No.の前に「*」の付くものは重要な反応

表4 Taghipourらの無機ヨウ素反応(文献(3))

No.	反応化学種	生成化学種	No.	反応化学種	反応化学種
1	$[I^-]+[\cdot OH]$	$[I^-]+[OH^-]$	10R	$[I_2]+(H_2O)$	$[HOI]+[I^-]+[H^+]$
2	$[I^-]+[I^-]$	$[I_2]$	11R	$[I_2]+(H_2O)$	$[I_2OH^-]+[H^+]$
3R	$[I^-]+[I^-]$	$[I_2^-]$	12R	$[I_2]+[OH^-]$	$[I_2OH^-]$
4	$[I^-]+[I_2^-]$	$[I_3^-]$	13R	$[I_2OH^-]$	$[HOI]+[I^-]$
5	$[I_2]+[I\cdot O_2^-]$	$[I_2^-]+[O_2]$	14R	$[HOI]$	$[IO^-]+[H^+]$
6	$[I_2^-]+[I\cdot O_2^-]$	$2[I^-]+[O_2]$	15	$[HOI]+[OH^-]$	$(H_2O)+[IO^-]$
7	$[I_2^-]+[I_2^-]$	$[I_3^-]+[I^-]$	16R	$[I_2OH^-]+[H_2O_2]$	$[I^-]+[HIO_2]+(H_2O)$
8R	$[I_2]+[I^-]$	$[I_3^-]$	17	$[HIO_2]+[OH^-]$	$[O_2]+(H_2O)+[I^-]$
9	$[I_3^-]+[I\cdot O_2^-]$	$[O_2]+[I^-]+[I_2^-]$			

(3) 水中の有機ヨウ素反応

使用した LIRIC モデルの 14 の有機ヨウ素反応⁽²⁾を表 5 に示す。一方, Taghipour モデルでは有機ヨウ素反応を考慮していない。なお, ISP41 は無機ヨウ素に関する問題を扱っているため, 検証解析では, この有機ヨウ素反応モデルの計算はするが, 結果的には有機ヨウ素は生成されない。代表的な有機ヨウ素反応を以下に示す。・ORG は有機化学種ラジカル, HVRI は高揮発性の有機ヨウ素 (CH₃I), LVRI は低揮発性の有機ヨウ素をそれぞれ代表している。



表5 LIRICモデルの有機ヨウ素反応(文献(2))

No.	反応化学種	生成化学種
1	[ORG]+[・OH]	6[・ORG]
2	[・OH]	なし
3	[・ORG]+[O ₂]	[CO ₂]
4R	[CO ₂]	[H ₂ CO ₃]
5R	[H ₂ CO ₃]	[H ⁺]+[HCO ₃ ⁻]
6R	[HCO ₃ ⁻]	[H ⁺]+[CO ₃ ²⁻]
7	[・ORG]+[I ₂]	[LVRI]+[・I]
8	[・ORG]+[I ₂]	[HVRI]+[・I]
9	[・ORG]+[HOI]	[LVRI]+[・OH]
10	[・ORG]+[HOI]	[HVRI]+[・OH]
11	[LVRI]+[e ⁻]	[I ⁻]+[・ORG]
12	[HVRI]+[e ⁻]	[I ⁻]+[・ORG]
13	[LVRI]	[ORG]+[I ⁻]
14	[HVRI]	[ORG]+[I ⁻]

ORG : 有機分子, HVRI : 高揮発性有機ヨウ素(CH₃I),
LVRI : 低揮発性有機ヨウ素分子

(4) 水中の金属不純物による反応

LIRIC モデルでは金属不純物がヨウ素反応に関与するとして, 表 6 に示す Fe²⁺ および Fe³⁺ の 6 の反応を考慮している⁽²⁾。しかし, 本研究の経験上これらの反応は計算結果にほとんど影響しない。なお, Taghipour モデルではこの反応は考慮していない。代表的なものは以下の反応である。

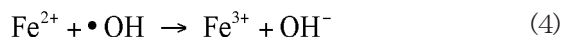


表6 LIRICモデルの金属不純物反応(文献(2))

No.	反応化学種	生成化学種
1	[Fe ²⁺]+[・OH]	[Fe ³⁺]+[OH ⁻]
2R	[Fe ³⁺]+[・O ₂ ⁻]	[Fe ²⁺]+[O ₂]
3	[Fe ²⁺]+[H ₂ O ₂]	[Fe ³⁺]+[・OH]+[OH ⁻]
4	[Fe ³⁺]+[・H]	[Fe ²⁺]+[H ⁺]
5	[Fe ³⁺]+[e ⁻]	[Fe ²⁺]
6	[Fe ²⁺]+[・O ₂ ⁻]	[Fe ³⁺]+[HO ₂ ⁻]+[OH ⁻]

(5) 液相から気相への移動

使用した LIRIC モデルの揮発性ヨウ素の気相への移動に関する式を以下に示す。Taghipour のモデルは計算式を示していないため, このモデルを使用した開発コードも LIRIC のモデルを使用した。

$$\frac{d([I_2(g)])}{dt} = K_{MT,I_2} \frac{A_{INT}}{V_g} ([I_2(aq)] - [I_2(g)]H_{I_2}) \quad (5)$$

$$\frac{d([I_2(aq)])}{dt} = K_{MT,I_2} \frac{A_{INT}}{V_{aq}} ([I_2(g)]H_{I_2} - [I_2(aq)]) \quad (6)$$

ただし, $I_2(g)$: I₂ の気相濃度 (mol/dm³),
 $I_2(aq)$: I₂ の液相濃度 (mol/dm³), A_{INT} : 気液界面の表面積 (dm²), V_g, V_{aq} : 気相, 液相の体積 (dm³), K_{MT} : 総括質量移動係数 (5×10^{-4} dm/s),
 H : 気液分配係数 (-).

本研究では, 揮発性ヨウ素だけでなく液相中で生成される H₂, O₂ および初期に気相に存在する CO₂ の気液界面の移動も式(5)(6)を用いて計算した。

総括質量移動係数 K_{MT} は水プールの深さや乱れの有無により不確定性が大きいと考えられている。I₂ に対する K_{MT} は LIRIC が示した値 (5×10^{-4} dm/s) を用いた。H₂, O₂, および CO₂ に対する K_{MT} は, 正確な値が不明で文献にも記載が無いため, I₂ と同じと仮定した。気液分配係数 H (液相中と気相中の平衡状態の濃度比) は H₂, O₂, および CO₂ に対し, 文献⁽⁸⁾ から引用した値を濃度比に換算して, それぞれ 1/55, 1/33.9, および 1/1.3 の値を使用した。Wren らは, 25 における無機ヨウ素と有機ヨウ素に対する気液分配係数を, それぞれ 79 と 5 であると述べている⁽²⁾。温度が 25 以外でも適用できるように, 25 でほぼ同じ値を得ることができ, 温度依存性が考慮できる IMPAIR コードの無機ヨウ素と有機ヨウ素に対する気液分配係数の計算式(7)(8)を用いた。

$$H_{I_2} = 10^\alpha \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{9.132E5}{T_w^2} - \frac{4.1E3}{T_w} + 5.404$$

$$H_{CH_3I} = \exp\left(-6.79 + \frac{2.641E3}{T_w}\right) \quad (8)$$

なお, T_w は水温 (K) である。

(6) 気相壁への吸着と離脱

使用した LIRIC モデルのヨウ素の気相壁への吸着・離脱に関するモデルを以下に示す。壁への吸着を考慮する化学種は I_2 のみである。Taghipour のモデルでは計算式が示されていないため、このモデルを使用した開発コードも LIRIC モデルと同じものを使用した。LIRIC モデルの気相壁への吸着と離脱を式 (9) に示す。式の右辺第 1 項が吸着を表し、右辺第 2 項が離脱を表す。Wren らは実験において I_2 の吸着に飽和の傾向は見られず、LIRIC のモデルでは吸着濃度の飽和値を非常に大きい値を用いたとし、具体的数値を述べていない。したがって、開発コードでは吸着濃度の飽和値 SAT に 10^{10} を用いた。

$$\frac{d(I_2(g))}{dt} = -v_{ad} \frac{A_{gs}}{V_g} [I_2(g)] \left(1 - \frac{[I_2(s)]}{SAT} \right) + K_{DES} \frac{A_{gs}}{V_g} [I_2(s)] \quad (9)$$

$I_2(s)$: I_2 の気相壁上濃度 (mol/dm³),

A_{gs} : 気相壁の表面積 (dm²)

v_{ad} : 吸着速度 (9.0×10^{-3} dms⁻¹)

K_{DES} : 離脱速度 (9.0×10^{-7} s⁻¹)

SAT : 吸着濃度の飽和値 (10^{10} mol/dm³),

2.2 数値解法

開発した 3 つのコードのうち、IMPAIR モデルを使用したコードは、陽解法である ADAMS (Adams-Bashforth-Moulton Method) 法⁽⁹⁾を用いた。この方法はプログラミングが比較的容易であるが、計算のタイムステップを大きくとれない。他の 2 つ、すなわち LIRIC および Taghipour のモデルを用いた開発コードは、最初は ADAMS 法を適用したが、タイムステップが 10^{-5} から 10^{-10} (秒) となり、計算が進まず検証問題の最後まで計算できなかったため、陰解法⁽¹⁰⁾を用いることにした。陰解法の長所はタイムステップを大きくとれるが、プログラミングが難しいという短所がある。これら 2 つの数値解法の概要を以下に示す。

(1) 陽解法 (ADAMS 法)

この計算方法は 4 次の予測子・修正子法である。下添字 k で示される化学種の濃度と変化率をそれぞれ Y_k および f_k とすると、各化学種の変化は次式で表される。なお、上添字 i は時間ステップを表す。

$$\frac{dY_k}{dt} = f_k^i \quad (10)$$

まず、時間メッシュ上の過去の 4 点の変化率より (11) 式から次の時間ステップの予測値 $Y^{i+1,p}$ を計算し、その予測値に対する変化率 f^{i+1} を式 (12) から求める。

$$Y^{i+1,p} = Y^i + \frac{\Delta t}{24} (55f^i - 59f^{i-1} + 37f^{i-2} - 9f^{i-3}) \quad (11)$$

$$f^{i+1} = f(Y^{i+1,p}) \quad (12)$$

求めた次のステップの変化率 f^{i+1} より、次のステップにおける修正済みの値 $Y^{i+1,c}$ を式 (13) より計算する。

$$Y^{i+1,c} = Y^i + \frac{\Delta t}{24} (9f^{i+1} + 19f^i - 5f^{i-1} + f^{i-2}) \quad (13)$$

上記の式 (11) ~ (13) の計算を繰り返すことにより Y_k の時間変化が計算される。

(2) 陰解法

陰解法における各化学種の変化は次式で表される。陽解法と異なっているのは変化率の時間ステップが $i+1$ となっている点である。

$$\frac{dY_k}{dt} = f_k^{i+1} \quad (14)$$

f_k^{i+1} を Taylor 展開すると次式になる。

$$\frac{dY_k}{dt} = f_k^i + \delta Y_1 \frac{\partial f_k}{\partial Y_1} + \delta Y_2 \frac{\partial f_k}{\partial Y_2} + \delta Y_3 \frac{\partial f_k}{\partial Y_3} \dots + \delta Y_n \frac{\partial f_k}{\partial Y_n} \quad (15)$$

ただし、 $k=1 \sim n$ (化学種の総数: 49) である。

上式をマトリクス表示すると以下ようになる。

$$\frac{1}{dt} \begin{bmatrix} \delta Y_1 \\ \delta Y_2 \\ \delta Y_3 \\ - \\ - \\ \delta Y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1^i \\ f_2^i \\ f_3^i \\ - \\ - \\ f_n^i \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial Y_1} & \frac{\partial f_1}{\partial Y_2} & \frac{\partial f_1}{\partial Y_3} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial Y_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial Y_1} & \frac{\partial f_2}{\partial Y_2} & \frac{\partial f_2}{\partial Y_3} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial Y_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial Y_1} & \frac{\partial f_n}{\partial Y_2} & \frac{\partial f_n}{\partial Y_3} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial Y_n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta Y_1 \\ \delta Y_2 \\ \delta Y_3 \\ - \\ - \\ \delta Y_n \end{bmatrix} \quad (16)$$

未知数の各化学種の変化量 $Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_n$ に対する連立 1 次方程式 (16) をガウス・ヨルダン法により解くことにより、次のステップの化学種 k の濃度は次式で計算される。

$$Y_k^{i+1} = Y_k^i + \delta Y_k \quad (17)$$

式 (16)(17) の計算を繰り返すことで、 Y_k の時間変化が計算される。この陰解法の採用により、陽解法を適

用していた時にタイムステップが 10^{-5} から 10^{-10} (秒)であったものが、数10秒で解析できるようになった。

3. 国際標準問題 ISP41 による検証

格納容器内の無機ヨウ素挙動に関する国際標準問題 ISP41 は AECL(Canada, Atomic Energy of Canada Ltd.) で実施された実験をもとにしている⁽⁵⁾。水中のヨウ素の化学反応は線量率および pH に影響される。この実験では、pH をステップ状に 10 ~ 7.4 の範囲で変化させている。また、実時間で液相中および気相中のヨウ素原子の濃度を計測し、実験後に実験容器壁上のヨウ素濃度を計測している。したがって、広範囲な pH 条件下の液相中、気相中および壁上のヨウ素濃度に対する計算精度をテストする難しい問題になっている。

3.1 国際標準問題 ISP41 の実験条件

CV 内の無機ヨウ素挙動に関する国際標準問題 ISP41 の実験装置を図 2 に示す。また、その実験条件を表 7 に示す。実験容器内の気相体積は 315dm^3 、液

表7 ISP41実験条件(文献(5))

気相体積(315dm^3) 液相体積(25dm^3) 気相表面積(220dm^2) 水プール面積(52dm^2) 温度一定(25) 線量率一定(1.36kGy/h) 線:線源 ^{60}Co 初期濃度 $\text{I}^- (8.99 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3)$
--

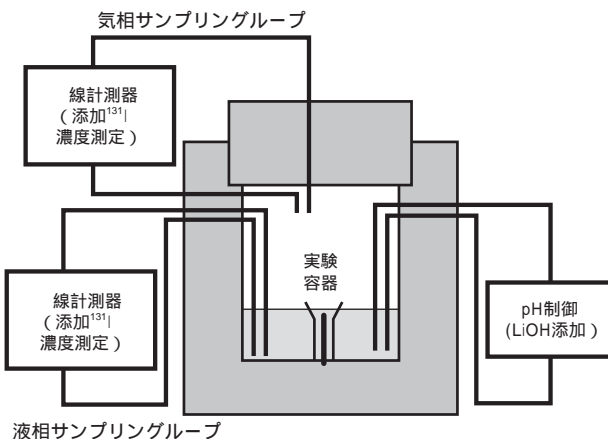


図2 ISP41の実験装置

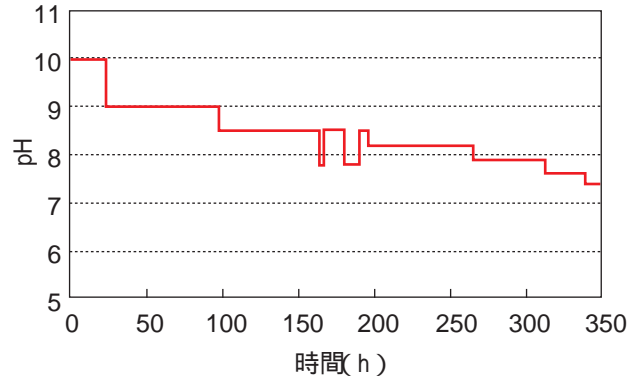


図3 ISP41実験条件(pHの変化,文献(5))

相体積は 25dm^3 、温度は 25 、および I^- の初期濃度は $8.99 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ である。試験装置内は ^{60}Co を線源とした線の線量率 1.36kGy/h 状態下で、水プールの pH は LiOH の添加により、図 3 に示すように制御される。なお、液相および気相には線検出器が配置されたサンプリンググループがあり、添加した ^{131}I からの線を計測することで、液相および気相中のヨウ素の濃度を実時間で計測している。そして、実験後に実験容器壁に吸着したヨウ素の濃度を計測している。

3.2 検証結果および考察

ISP41 の実験条件を基に、LIRIC モデルを用いた開発コードで計算した全ての化学種の濃度変化を図 4 に示す。時間変化する pH の入力条件により、 H^+ の濃度が段階的に変化している。 H^+ の濃度変化に対応して OH^- およびその他の多様な化学種濃度が変化している。 H^+ の濃度変化に依存して、液相中で I^- から $\text{I}_2(\text{aq})$ が生成されている。また、気相中濃度 $\text{I}_2(\text{g})$ が液相中の約 $1/100$ で推移している。これは I_2 の気液分配係数(平衡状態における気相と液相中の濃度比)が約 80 であり、気液相間の I_2 の濃度は弱い非平衡状態にある結果を示している。 $\text{I}_2(\text{g})$ は非常に緩やかな速度で壁へ吸着され、壁上の濃度 $\text{I}_2(\text{s})$ は緩やかに上昇している。

気相中および液相中のヨウ素原子の濃度変化に対する3つのモデルおよび簡略 LIRIC モデルを用いたコードの計算結果と実験結果の比較を図 5 および図 6 に示す。なお、図中のヨウ素原子の濃度は気相あるいは液相中のヨウ素原子を含む全ての化学種中のヨウ素原子を考慮した濃度である。気相中および液

相中のヨウ素原子の濃度において、LIRIC、簡略LIRICおよびTaghipourのモデルによる計算結果が実験結果に近い。IMPAIRモデルによる気相濃度の計算結果は実験結果と似た傾向を示すが、全体的には実験値より低い値で推移し、液相濃度は実験結果を再現しない結果となっている。

表8および図7は、実験終了時の液相、気相および壁上のヨウ素原子の分布に対する本研究の計算結果を、実験結果およびISP41参加機関の結果と一緒に比較したものである。これらの表および図から、本研究のLIRICモデルとTaghipourのモデルによる計算結果が実験値を良く再現し、他の機関の計算結果と比較してもより良い結果を示している。なお、他の機関の計算は、当初ブラインド解析であったが、実験結果を公開した後の結果も再現性が改善されていないことが報告されている⁽⁵⁾。図8は各コードの計算結果と実験結果の比であり、再現性の良否を表すものである。この図から実験値を再現することが難しいことであるにも係わらず、本研究の結果はAECLおよびNRIRに次いで実験結果をよく再現している。AECLのLIRICコードの結果が最も再現性がよいのは、ISP41の実験を行った機関であり、またLIRICコードを長年に渡り開発してきたことから⁽⁷⁾⁽¹¹⁾、文献⁽²⁾に公表していないヨウ素挙動に関する知見を有しているためと考えられる。上記の結果より、本研究で開発したLIRICおよびTaghipourモデルを使用したコードは、AECLおよびNRIRを除いた他の機関が使用しているコード以上の再現性あると考えられる。

4. まとめ

本研究は、シビアアクシデント時に格納容器内の放射能が環境へ放出すると仮定した場合に、どれだけのヨウ素が放出される可能性があるか評価することを目的として、LIRICコードモデル⁽²⁾、Taghipourらのモデル⁽³⁾およびIMPAIRコードモデル⁽⁶⁾の3つの異なるヨウ素反応モデルを使用したCV内ヨウ素挙動解析コードを開発した。

それぞれの開発コードを国際標準問題ISP41に適用して検証を行った結果、LIRICコードモデル、簡易LIRICモデル、Taghipourらのモデルによる計算結果は実験結果をよく再現するが、IMPAIRコードのモデルによる計算結果はあまりよく再現しないことを確認した。

LIRICコードモデルおよびTaghipourらのモデルは、

陽解法を用いるとタイムステップが小さすぎて計算できなかったが、陰解法を適用することにより、ISP41の340時間の実験を約3分程度で解析できた。迅速な評価が必要である実機事故評価への適用性も解析時間の観点では問題ないと考えられる。

なお、ISP41はCV内の無機ヨウ素に関する国際標準問題であり、今後は高い揮発性からスプレイ作動時により重要となる有機ヨウ素に対しても検証を実施する必要があると考える。

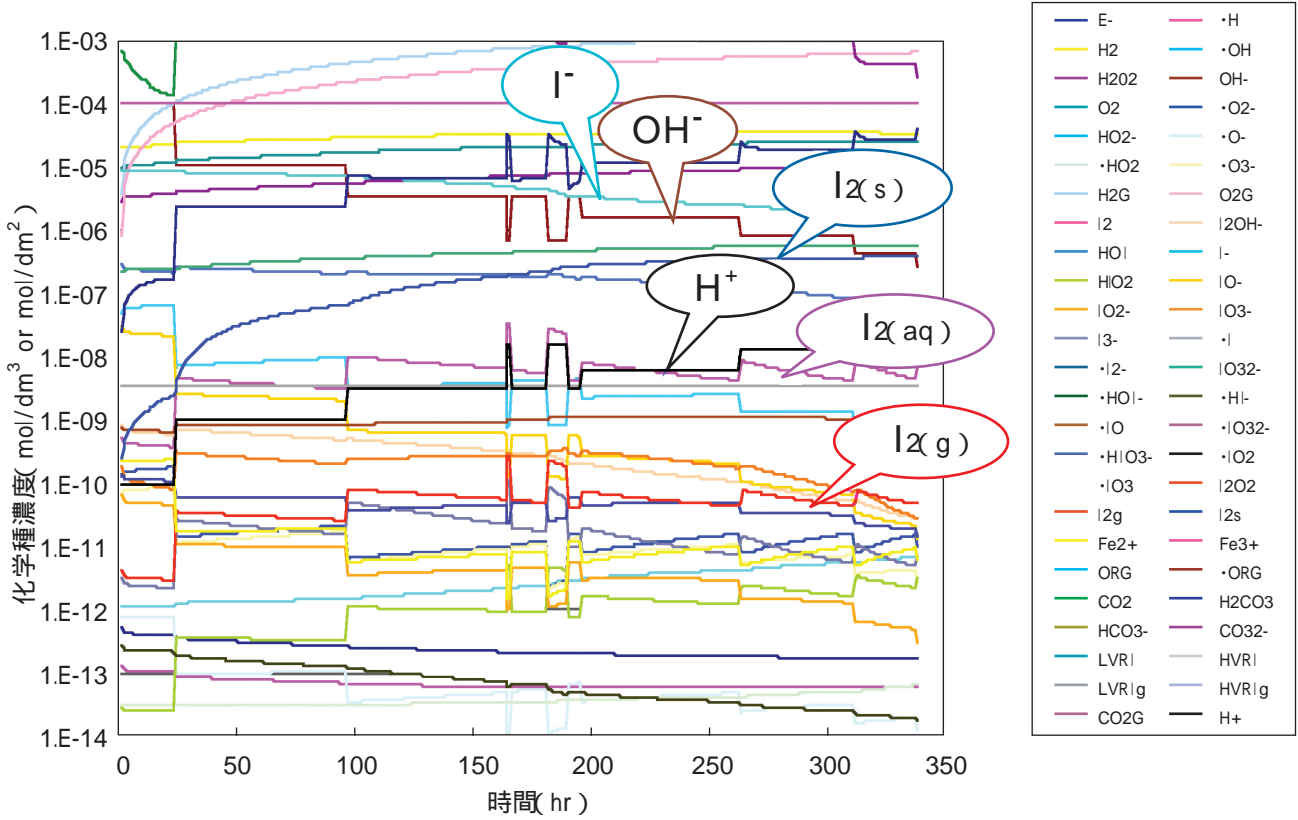


図4 LIRICモデルを用いたコードによる解析結果
(g)気相中 (aq)液相中 (s)壁上

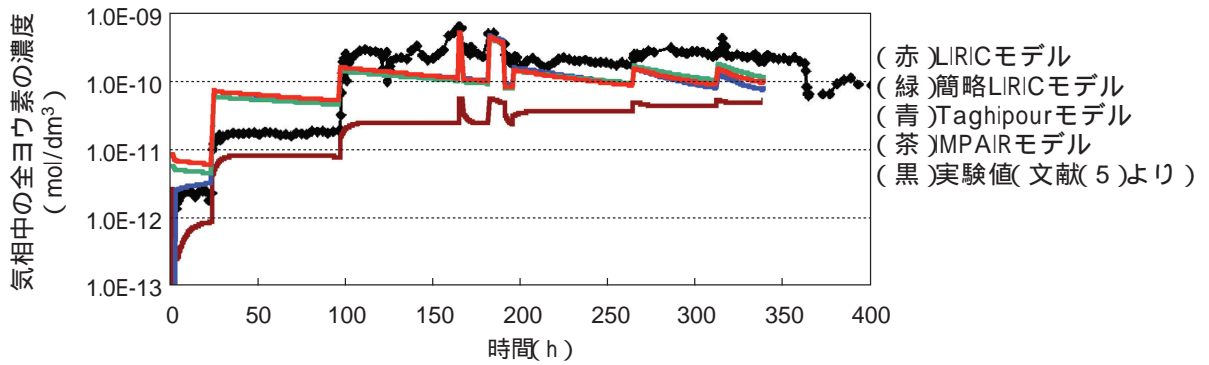


図5 気相中ヨウ素濃度の解析結果と実験の比較

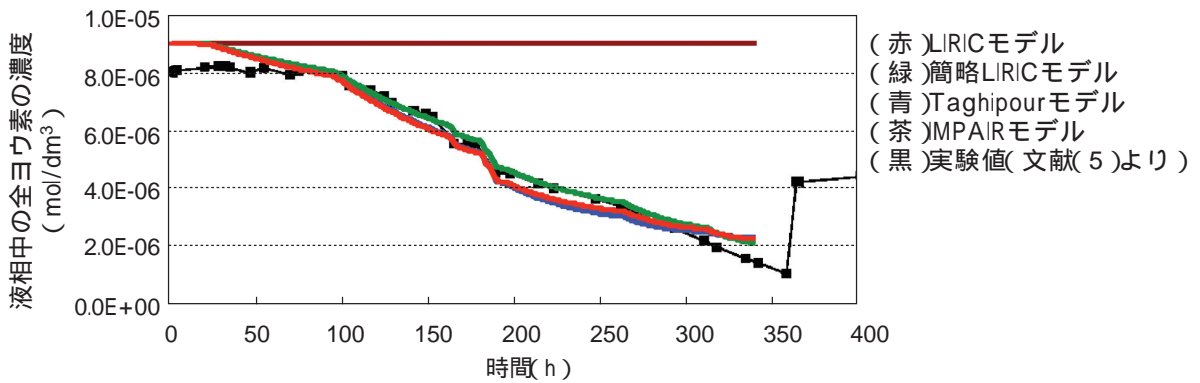


図6 液相中ヨウ素濃度の解析結果と実験の比較

表8 実験終了時の実験および各コードのヨウ素原子の分布の比較

国	機関	CV内ヨウ素反応コード	試験終了時のヨウ素の分布(%)		
			気相	液相	壁
Spain	CIEMAT	IODE	0.006	93.3	6.7
France	IPSN	IODE	0.03	91	8.7
Czech Republic	NRIR	IODE	0.04	10	89
Germany	Siemens	IMPAIR	0.6	99.4	1.5E-5
Germany	GRS	IMPAIR	0.34	99.7	3.5E-4
Switzerland	PSI	IMPAIR	0.4	99.6	3.5E-6
Japan	JAREI	IMPAIR	0.14	40.6	59.3
USA	Sandia	MELCOR-I	0.007	24	76
Canada	AECL	LIRIC	0.03	10.8	89.7
Japan	本研究	IMAIRモデル	0.01	99.6	0.4
		LIRICモデル	0.014	24.6	75.4
		TAGHIPOURモデル	0.011	25.5	74.4
実験値			0.02	12.4	87.6

(注)実験値および他の機関の結果は文献(5)より抜粋

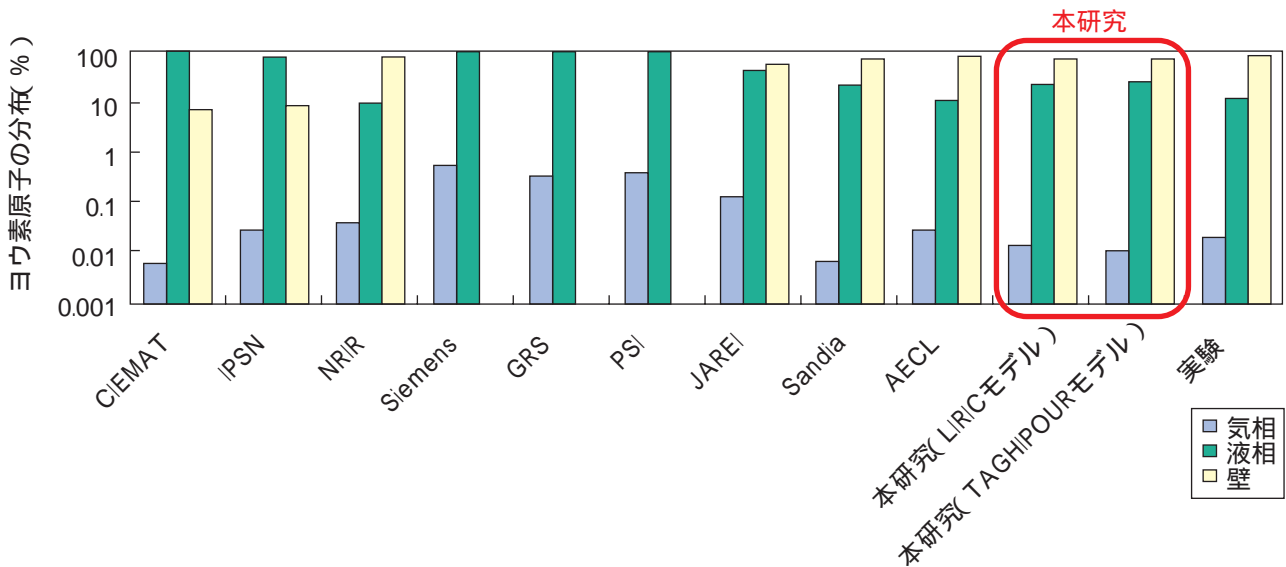


図7 実験終了時のヨウ素原子の分布に対する実験結果および各機関コードの比較

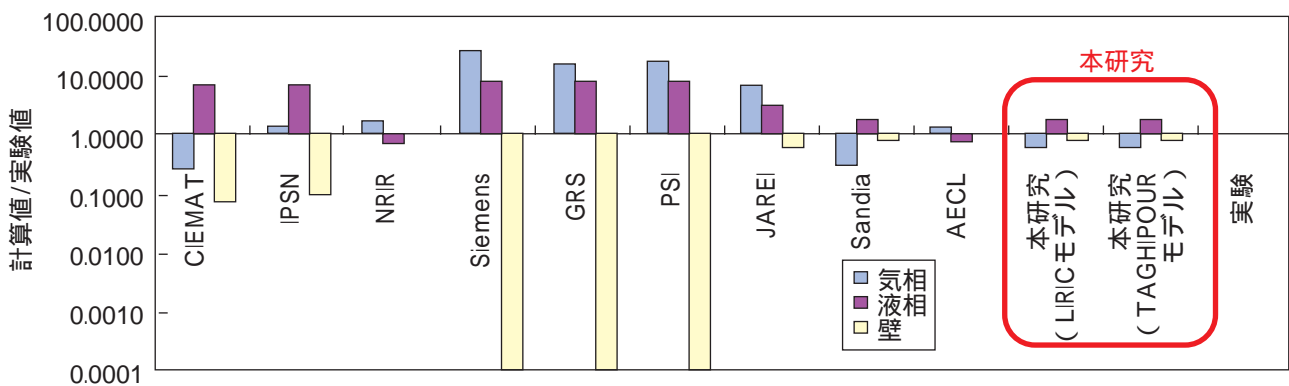


図8 実験終了時のヨウ素原子の分布に対する各機関コードの結果と実験結果の比

文献

- (1) 内閣総理大臣官房原子力安全室, "原子力安全委員会安全審査指針集", 大成出版社(2000).
- (2) J.C.Wren, J.M.Ball, "LIRIC3.2 an Updated Model for Iodine Behavior in the Presence of Organic Impurities", Radiation Physics and Chemistry, 60, pp.577-596(2001).
- (3) F. Taghipour, G.J. Evans, "Iodine Behavior under Conditions Relating to Nuclear Reactor Accidents", Nuclear Technology, 137, pp.181-193,(2002).
- (4) S.Dickinson, H.E.Sims, "Development of the INSPECT Model for the Prediction of Iodine Volatility from Irradiated Solutions", Nuclear Technology, 129, pp.374-386,(2000).
- (5) J.C.Wren, J.Royen, et al., "International Standard Problem (ISP) No.41 Containment Iodine Computer Code Exercise Based on a Radioiodine Test Facility (RTF) Experiment", NEA/CSNI/R6/Vol.1,2(2000).
- (6) S.Guntay, R.Cripps, "IMPAIR/3:A Computer Program to Analyze the Iodine Behavior In Multi-Compartments of a LWR Containment", PSI-128 (1992).
- (7) J.C.Wren, N.H. Sagert, H.E. Sims, "Modeling of Iodine Chemistry: The LIRIC Database", JAERI-M 92-012(1992).
- (8) 化学工学協会, "化学工学便覧", 丸善(1988).
- (8) 大野豊, 磯田和夫, "数値計算ハンドブック", オーム社(1990).
- (10) J.Warnatz, U.Maas, R.W.Dibble, "Combustion", Springer(1998).
- (11) G. J. Evans, A. Melnyk, et al., "The LIRIC Database/Model", Proceedings of the 2nd International Conference on Containment Design and Operation, Canadian Nuclear Society, October (1990).