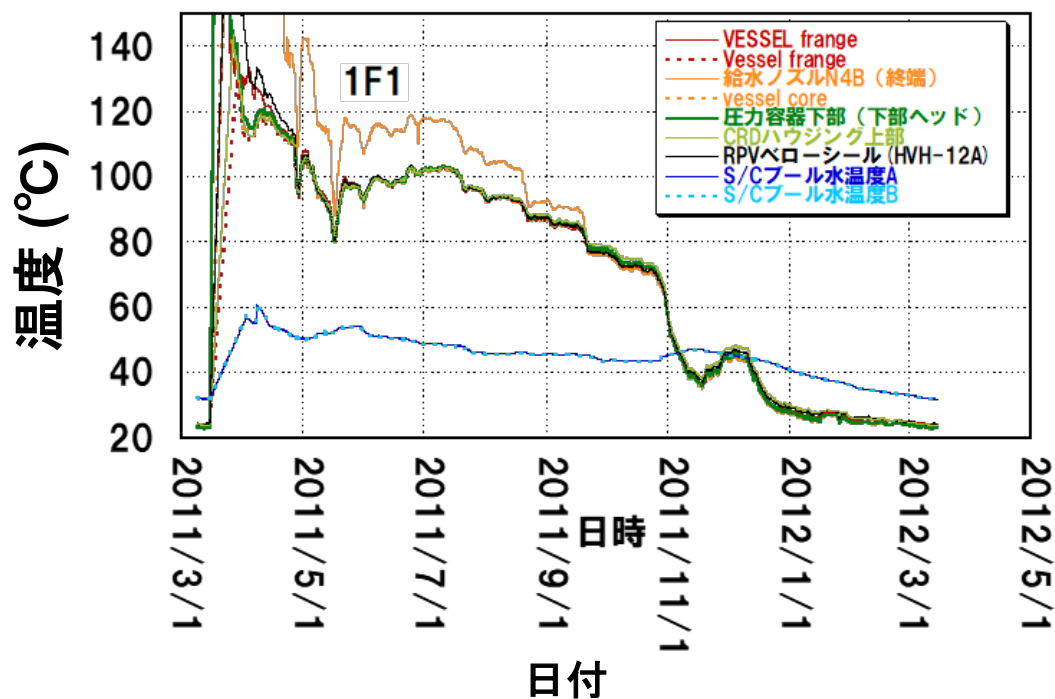




シビアアクシデント時の原子炉内におけるセシウム分布・性状の予測  
~Cs化学吸着生成物の水への溶解性~

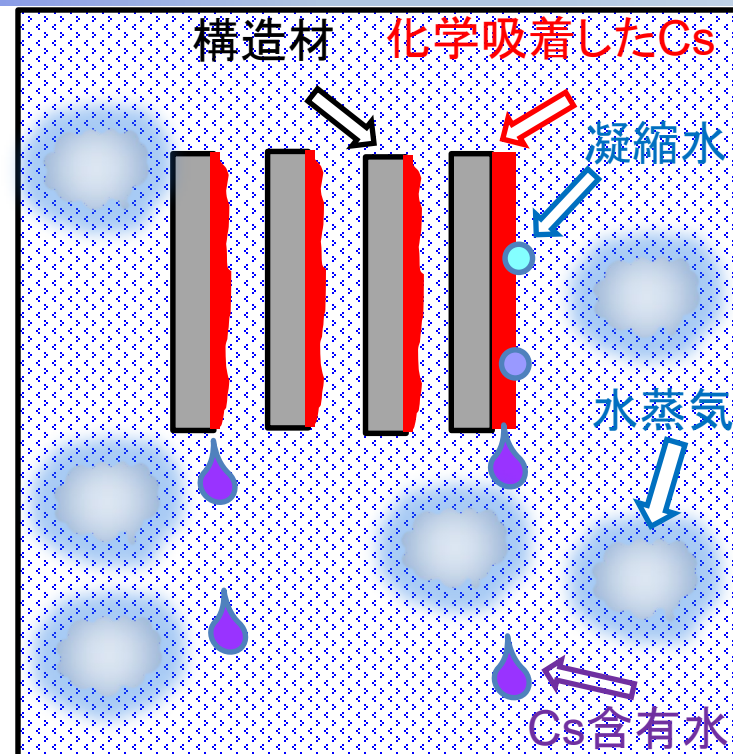
日本原子力研究開発機構

○井元 純平, 中島 邦久, 三輪 周平



1Fのプラントデータの例 [1]

- 事故後、半年間程度は、圧力容器の温度が100°C付近の状態が続いている
- 炉内では長期間にわたって、水蒸気が充満し、温度の変動等により水の蒸発と凝縮が繰り返されていたと予想される
- このような水の凝縮が化学吸着した壁面で起こればCsの水相に溶出する



上部構造材に化学吸着したCsが水相に移行するイメージ図

⇒ Csの水相を介した再分布が起こる可能性

# 目的 Cs化学吸着生成物の水への長期的な溶出挙動

## 水相を介したCsの再分布評価

- Cs化学吸着生成物の水への溶出挙動に関する知見が必要

### 対象となるCs化学吸着生成物

$\text{CsFeSiO}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 、 $\text{CsFeO}_2$

- 対象となるCs化学吸着生成物の水への溶出挙動に関する知見は皆無である
  - Cs化学吸着生成物の水への溶出速度
  - 水への溶解度データ

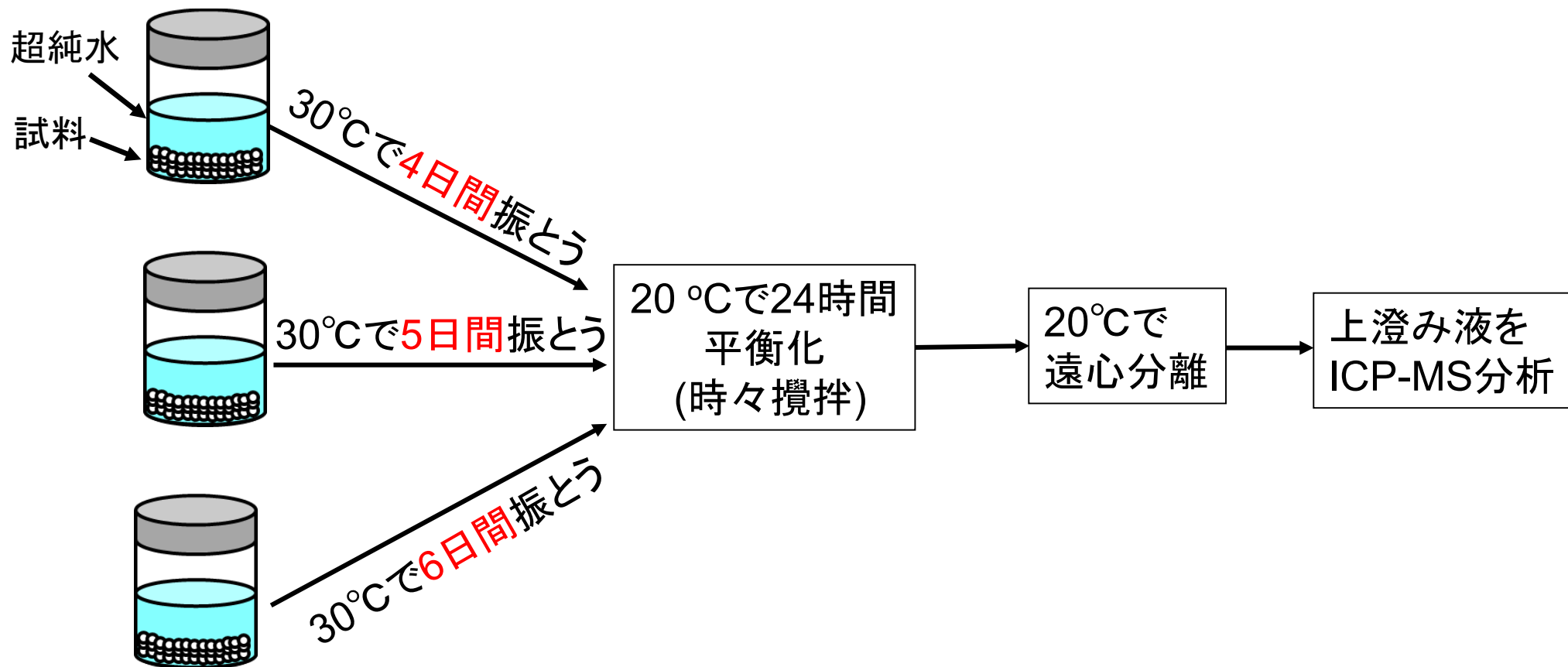
## 目的

本研究ではCsの溶出挙動に資するCs化学吸着生成物の水への溶解度データの拡充を目的に、これまでに化学吸着再現実験で生成が確認された $\text{CsFeSiO}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 、 $\text{CsFeO}_2$ の標準試料を作製し、OECDテストガイドライン[1]に準ずる方法で溶解度測定を行った。

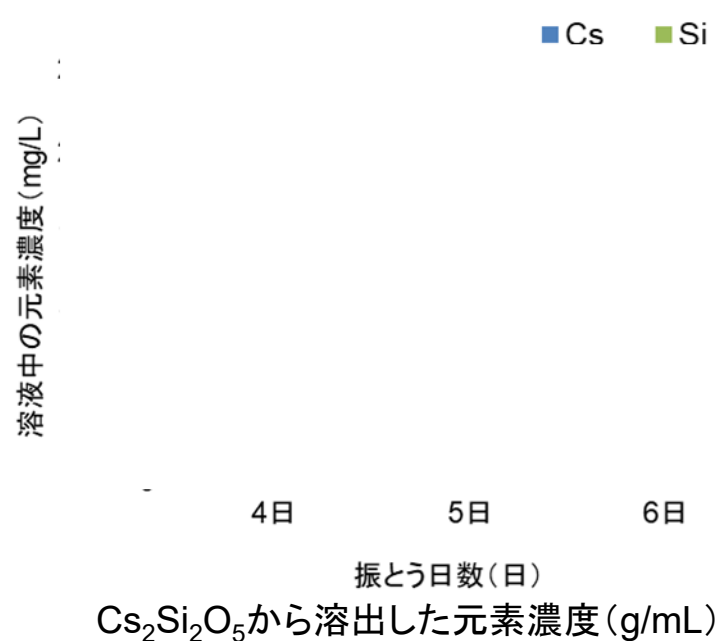
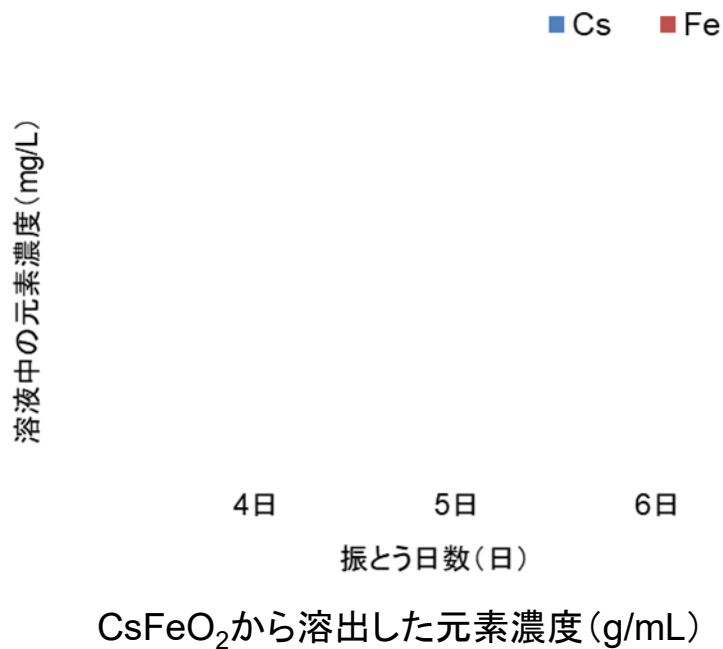


## 溶解度測定試験(OECDテストガイドライン105フラスコ法に準じた方法)

- 蓋付きの3つの容器に飽和量(予測される溶解度の約5倍)の試料を超純水に溶解  
⇒ 予想される溶解度が不明なため、予備試験を実施して必要量を決定している
- 30°Cにて一定時間振とうさせる
- 20°Cに24時間の平衡化を行う







- 共に飽和に達しているように見えるが、試料の純度も考慮すると、試料全体からのCs溶解率がほぼ100%とみなすことができ、投入試料中からCsが全溶解していると考えられる

試料	元素	濃度 (mg/L)			Cs/Siモル比			Cs/Feモル比			投入試料からのCs溶解率 (%)		
		4日	5日	6日	4日	5日	6日	4日	5日	6日	4日	5日	6日
CsFeO <sub>2</sub>	Cs												
	Fe												
Cs <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cs												
	Si												

投入試料中のCsが全溶解した濃度を分母とした場合

## Cs化学吸着生成物から溶出したCs濃度

試料	元素	濃度 (g/L)		
		4日	5日	6日
Cs <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
CsFeO <sub>2</sub>				
Cs <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub>				
CsFeSiO <sub>4</sub>				

大  
↓  
溶解性  
↑  
小

いずれのCs化学吸着生成物も正確な溶解度の決定には至らなかったが、Csの溶解性の大きさはCs<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / CsFeO<sub>2</sub> > Cs<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub> > CsFeSiO<sub>4</sub>の順となることが分かった。

## 炉内の主要なCs化合物

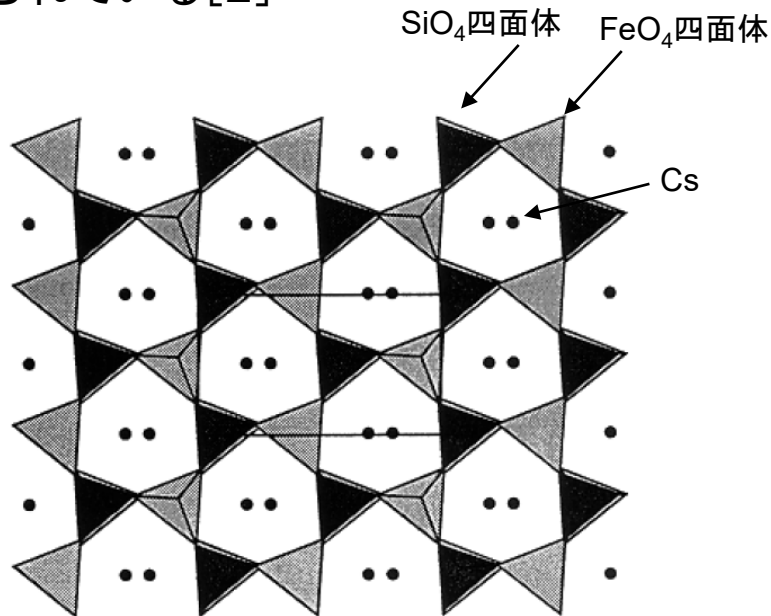
Cs化合物	溶解度 (g/kg H <sub>2</sub> O)
CsOH	3860 (15°C)
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	2040 (18°C)
CsI	786 (20°C)

単位が異なるため単純には比較できないが、主要なCs化合物であるCsOH、Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、CsIと比較して、CsFeSiO<sub>4</sub>、Cs<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>のCsの水への溶解性は、大幅に低くなることが分かった



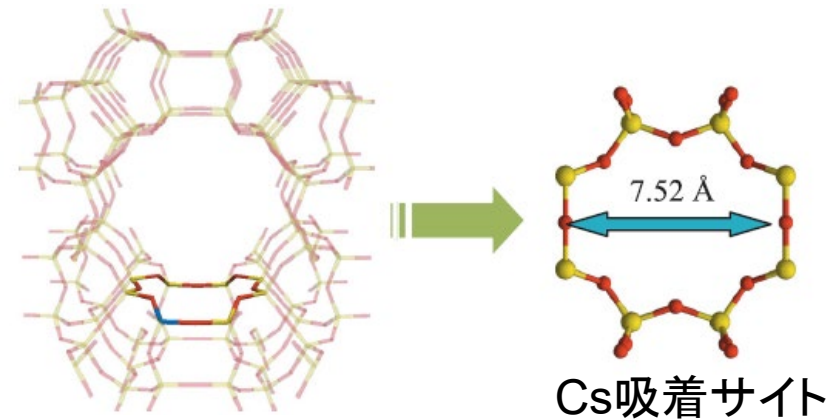
CsFeSiO<sub>4</sub>

- FeO<sub>4</sub>とSiO<sub>4</sub>の四面体が交互に連なる構造
- 最大レベルの鉄を含むゼオライト型構造[1]
- ゼオライト型構造はCsを強固に結合することが知られている[2]

CsFeSiO<sub>4</sub>の結晶構造[1]

## 典型的なゼオライトの例

- ゼオライトは多数の細孔を持つ骨格からなり、細孔内のNaなどの陽イオンがCsイオンとイオン交換により置換することで吸着が起こる[2]
- 細孔内に取り込まれるため、Cs溶出が起こりにくい



典型的なゼオライトの結晶構造[3]

Cs吸着サイト

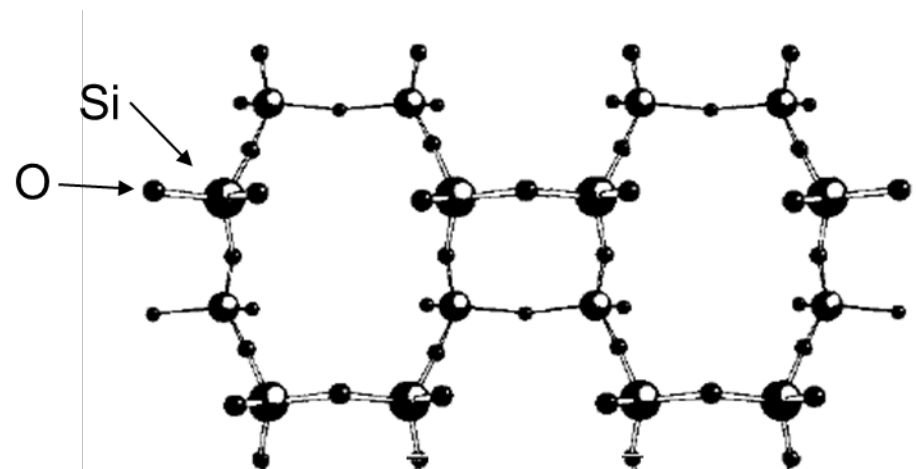
CsFeSiO<sub>4</sub>はゼオライト構造を有し、細孔にCsが強固に結合しているため、Csの水溶性が低いことが予想される

[1] P. F. Henry et al., Chem. Commun., 1998, 2723–2724 (1998). [2] 山岸ら, 日本原子力学会誌54, 166 (2012).

[3] 奥村ら, 表面科学, 34(3), 135-142 (2013).

Cs<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [1]

- 骨格はSiO<sub>4</sub>の4員環と8員環が接続された形で構成されている
- CsはCsFeSiO<sub>4</sub>のようにSiO<sub>4</sub>の骨格の中に取り込まれるわけではなく、直接Oに結合している
- Csの結合の違いによりCsがCsFeSiO<sub>4</sub>より溶出しやすかったと考えられる

Cs<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の結晶構造Cs<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

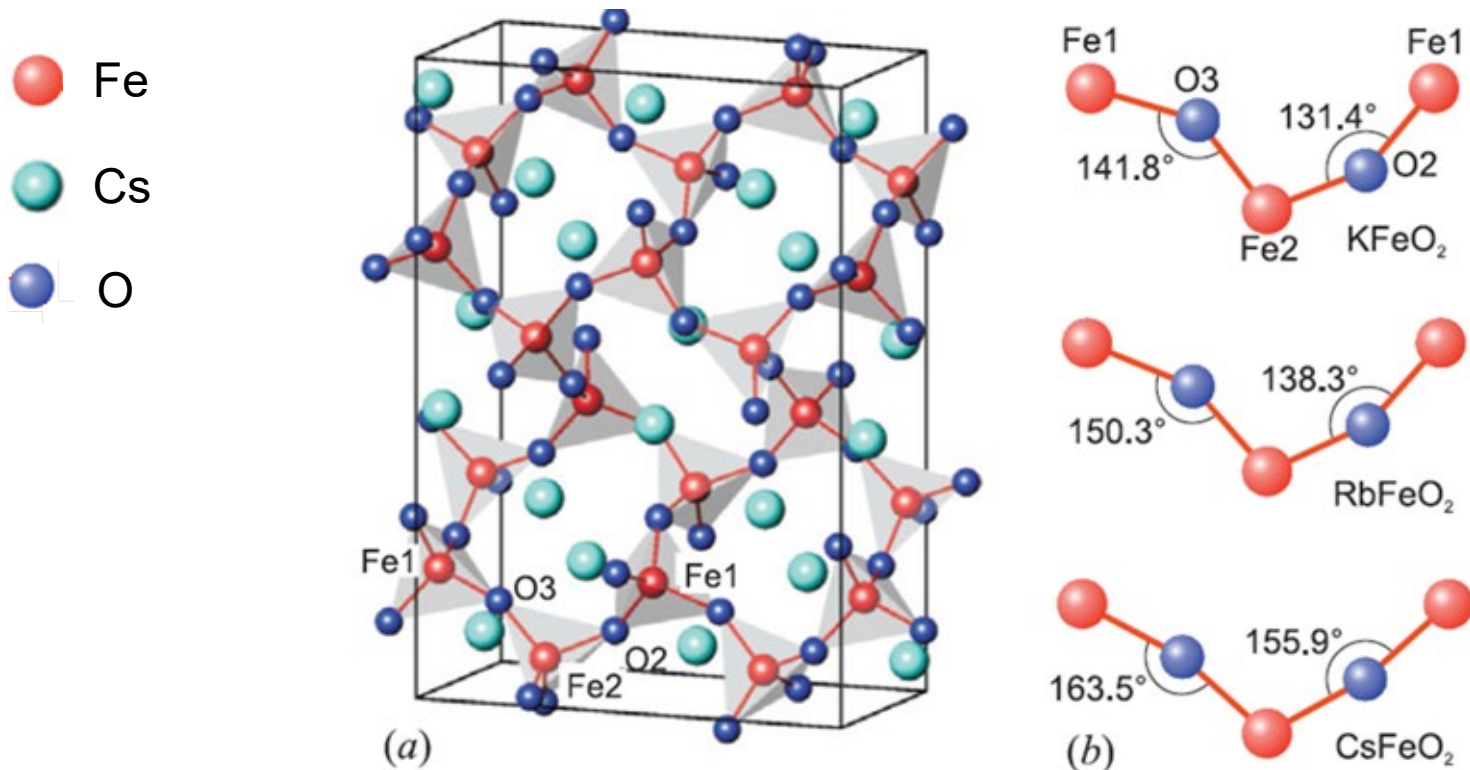
- 詳細な構造が不明
- CsがCsFeSiO<sub>4</sub>より溶出しやすかった原因としてはCs<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と同様と考えられる
- Cs<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>よりもCsの溶解量が少ない原因
  - Csの割合による結晶構造の違い
  - Csが溶けたことによるpH変化の違い
    - Csが水に溶解することでよりCsOHが生じる
    - 溶液より塩基性なることでSi-Oの骨格も壊れて、Csが溶けやすくなったと考えられる

Cs<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とCs<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の各溶出時間毎のpH

試料	pH(°C)		
	4日	5日	6日
Cs <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
Cs <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub>			

## CsFeO<sub>2</sub> [1]

- Fe-O-Fe結合の繰り返しを骨格とする構造で、CsはOと直接結合している
- CsFeSiO<sub>4</sub>とは異なり、細孔の中に取り込まれているわけではないので、水溶性が高いと思われる



CsFeO<sub>2</sub>の結晶構造

[1] D. Sheptyakov et al., J. Phys.: Condens. Matter., 22 426001 (9pp) (2010).

# 結論及び今後の展開

## 目的

本研究ではCsの溶出挙動に資するCs化学吸着生成物の水への溶解度データの拡充を目的に、 $\text{CsFeSiO}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 、 $\text{CsFeO}_2$ の溶解度測定を行った

## 結論

- いずれの化合物も溶解度の決定には至らなかったが、Csの溶解性の大きさは  $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5 / \text{CsFeO}_2 > \text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9 > \text{CsFeSiO}_4$  の順となることが分かった
- $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  と  $\text{CsFeSiO}_4$  のCsの溶解性は、炉内における主要なCs化合物と考えられている  $\text{CsOH}$ 、 $\text{CsI}$ 、 $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  と比較して大幅に低くなることが分かった

## 今後の展開

- ◆ 溶解時間や溶解量を増やした試験を実施し、正確な溶解度を決定する
- ◆ 幅広い温度における溶解度データを取得する