

## Workshop on Radiolysis, Electrochemistry & Material Performance

### Session 3: CHEMISTRY ISSUES

#### 【セッション全体の概要】

- ・ ヨウ素、ホウ酸、遷移金属、 $\alpha$  核種といった多岐にわたる化学種の放射線化学挙動について、実験または解析に基づく 4 件の報告がなされた。ラジオリシスモデルへの組み込み要否の検討が必要とされる。
- ・ No.7 : Estimation of iodine volatilization behaviour under gamma irradiation using an iodine volatilization model (Jeiwon Yeon, KAERI, Korea)

韓国 KAERI より、事故時のヨウ素化学につき報告がなされた。溶液中の I<sup>-</sup>イオンは照射により酸化されて I<sub>2</sub> となり、さらに気中に揮発する。この平衡は pH に依存し、pH < 7 で揮発性は増大する。大気中で  $\gamma$  線照射を受けると、窒素酸化物の生成により pH が酸性となり、揮発性が増大する。pH 3 での酸化速度の温度依存性は、20°C:55°C:80°C で 1:0.73:0.5 であった。I<sub>2</sub> と OH ラジカルの反応は不均化反応で I<sup>-</sup>と IO<sub>3</sub><sup>-</sup>とを同時に生成し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> との反応は還元反応で I<sup>-</sup>を生成する。I<sub>2</sub> の大気中への揮発性は pH に依存することとなる。

- ・ No.8 : Unexpected radiation chemistry of Boric acid buffers (David Bartels, Notre Dame U., USA)

米国ノートルダム大より、ホウ酸溶液の放射線化学の総説が報告された。PWR ではホウ酸が用いられるが、0.15M(1600ppm)の濃度で照射実験を行った。B(OH)<sub>3</sub> と B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>とは平衡にあり、1992 年の Buxton の報告ではホウ酸と OH ラジカルは反応しないとされていたが、見落としがあり、OH + B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>とは反応すると考えられる。すなわち、OH + B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>から monomer が生成し、さらに B(OH)<sub>3</sub> との反応で dimer、trimer が形成されると考えられ、最終的にはペロキシホウ酸が生成される。OH ラジカルは H<sub>2</sub> と B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>と反応すると考えられるが、全体の 35%が B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>と反応すると推定された。

- ・ No.9 : Redox reactions of transition metal ions in high-temperature nuclear reactor water (Aliaksandra Lisouskaya, Notre Dame U., USA Potassium)

同じく米国ノートルダム大より、遷移金属イオンの高温炉水中での酸化還元反応に関する報告がなされた。例として 300°Cで、 $M\text{Cr}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{M}^{2+} + 2\text{HCr}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$  (Cr の酸化)、 $\text{Zn}^{2+} + \text{NiFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{Ni}^{2+}$  (フェライト中のイオン交換)、それに引き続く遷移金属イオンの還元反応  $e^- + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^+$  が挙げられた。Zn の場合、Zn<sup>+</sup>の吸収ピークは 306nm の位置に観測される。同様に、Ni<sup>+</sup>、Co<sup>+</sup> のスペクトルも観測された。ただし、酸化種により M<sup>2+</sup>に酸化されるので、モデルに組み込む必要性についてはラジオリシス解析により確認する必要がある。結果は異なってくると思われる。

- ・ No.10 : Simulation study on Alpha radiolysis of fuel debris under water (Junichi Takagi, Toshiba, Japan) (Session 4 No.12 と入替)

東芝エネルギーシステムズより、1F 事故炉を想定した水中の燃料デブリからの水素発生に関する  $\alpha$  放射線分解の解析結果が報告された。 $\alpha$  線による水素発生 G 値(1.3)は  $\gamma$  線による G 値(0.45)より大きく、燃料デブリ取り出しにあたってはデブリ中の  $\alpha$  核種の放射線分解による水発生が懸念される。しかし、水深がある場合、生成した水素分子は  $\gamma$  線場で再結合反応により水分子に戻ると想定され、水素発生は抑制されることが予想される。鉛直方向に  $\gamma$  線場を想定した場合、原子炉格納容器内の水素発生が抑制され、気中の水素濃度が必ずしも可燃限界を超えるとは限らないことが示された。

【作成者氏名】 高木純一 (東芝 ESS)