

# 東京電力福島第一発電所事故におけるセシウムの化学的挙動に関する検討

## (9) 高温における Si 化合物の蒸発挙動に関する熱力学

Investigation of in-reactor cesium chemical behavior in TEPCO's

Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident

(9) Thermodynamics of evaporation of silicon compounds at high temperatures

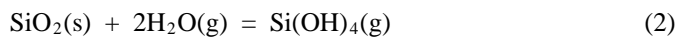
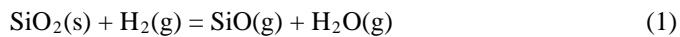
\*小林 能直<sup>1</sup>, Rizky Dwi Septian<sup>1</sup>植田 滋<sup>2</sup>, 佐藤 勇<sup>3</sup>逢坂 正彦<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学, <sup>2</sup>東北大学, <sup>3</sup>東京都市大学, <sup>4</sup>日本原子力研究開発機構, <sup>5</sup>国際廃炉研究開発機構  
福島第一発電所の炉内化合物・Cs 鋼材反応物および不溶性セシウム粒子のケイ素源として SiO および Si(OH)<sub>4</sub>がある。これらの蒸気圧の酸素分圧・温度依存性の熱力学的評価を行った。また、これら炉内化合物の物質系である Cs<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系に着目し、化学平衡法による実験条件を定めた。

**キーワード**：不溶性セシウム粒子、セシウムシリケート、熱力学、蒸気圧

**1. 緒言** 福島第一発電所の廃炉作業には、炉内の除染による十分な安全確保が重要となる。核分裂生成物であるセシウムが 2 号機では多く発生した可能性があり、この炉内状況を示す一つの傍証として不溶性セシウム粒子の発生が挙げられる。これは SiO<sub>2</sub>を主体とする Cs<sub>2</sub>O を含む粒子であり、この粒子の発生メカニズムを知ることは、炉内状況把握の観点から重要である。本研究では、ケイ素源として SiO あるいは Si(OH)<sub>4</sub>に着目し、これらの蒸気圧が様々な酸素分圧あるいは温度条件でどのように変化するかを熱力学的に評価し、炉内の事故進展状況について考察を行った。ケイ素源の熱力学評価は Cs-Si-O 系化合物を生成する Cs-鋼材反応の評価にも有用である。また、この粒子や鋼材反応物の物質系である Cs<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系に着目し、化学平衡法による実験条件を定めた。

**2. ケイ素源化合物の蒸気圧の評価** ケイ素源候補ガス種 SiO あるいは Si(OH)<sub>4</sub>は以下のような反応で生成すると考えられる。



これらの反応および水の生成反応の標準 Gibbs エネルギー変化の値<sup>1,2)</sup>を用いて熱力学計算を行い、SiO および Si(OH)<sub>4</sub>ガスの H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 分圧比依存性などを 1473k および 1723K にて導いた結果を Fig.1 に示す。H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 分圧比が増大し、還元性雰囲気になるほど SiO 分圧は増大することが分かる。また Si(OH)<sub>4</sub>は H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 分圧比依存性がなく、H<sub>2</sub>O 分圧のみに依存するため、10atm および液体が共存する高圧での値を示す。それぞれがケイ素源になりうる条件を得た。

**3. Cs<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系中成分酸化物の活量測定** 黒鉛坩堝中 Ar-CO 混合ガス雰囲気下で Cs<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系融体および熔融金属銅を保持・平衡に到達後に両相の Si 濃度を化学分析により定量し、Cu 中 Si の活量係数<sup>3)</sup>および SiO<sub>2</sub>、CO の生成自由エネルギー<sup>1)</sup>より、SiO<sub>2</sub>活量を導出するための実験条件を検討して定めた。

—謝辞— 本研究は、経済産業省「平成 27 年度補正予算廃炉・汚染水対策事業費補助金(総合的な炉内状況把握の高度化)」の一部として実施した。

**参考文献** [1] E. T. Turkdogan: Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, NY, (1980) 7,12,20. [2] N. S. Jacobson a., Elizabeth J. Opila a, Dwight L. Myers b, Evan H. Copland: J. Chem. Thermodynamics 37 (2005) 1130-1137. [3] 大石敏雄、小野勝敏: 日本金属学会会報第 25 巻第 4 号(1986) 291-299.

\*Yoshinao Kobayashi<sup>1</sup>, Rizky Dwi Septian<sup>1</sup>, Shigeru Ueda<sup>2</sup>, Isamu Sato<sup>3</sup>, and Masahiko Osaka<sup>4,5</sup> <sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup>Tohoku Univ., <sup>3</sup>Tokyo City Univ., <sup>4</sup>Japan Atomic Energy Agency, <sup>5</sup>International Research Institute for Nuclear Decommissioning,

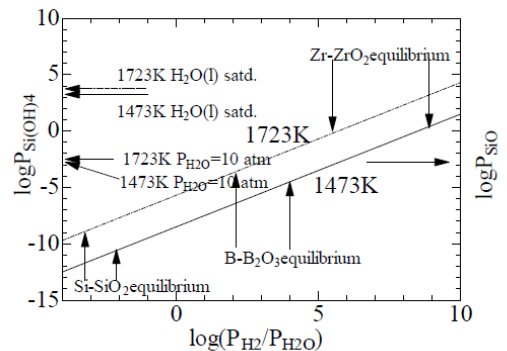


Fig.1 Vapor pressure of SiO and Si(OH)<sub>4</sub> along with the pressure ratio of H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.