

## 論文の内容の要旨

論文題目 鉛ビスマスと放射性不純物の蒸発特性に関する実験研究

氏名 大野 修司

### 1. 序論

鉛ビスマス共晶合金 (44.5wt%Pb-55.5wt%Bi) は、加速器駆動核変換システム (ADS) の核破砕ターゲット材や冷却材または高速増殖炉 (FBR) の冷却材として利用が検討されている。鉛ビスマスを原子炉システムで利用する場合、通常運転時の放射化、核破砕、また異常・事故時の燃料破損に起因して、液体中には放射性不純物が混在する。このため、鉛ビスマス冷却型の原子炉システムを設計・評価するには、放射性不純物が冷却材からカパーガス相へ移行する挙動を把握することが必要である。

蒸発挙動は、液相から気相への物質移行挙動の中で最上流に位置する基本現象のひとつである。しかし現状では、実験測定を必要とする鉛ビスマス中不純物の蒸発挙動は解明に至っておらず、さらに鉛ビスマス自体の基礎的な蒸発物性すら十分なデータは整備されていない。

そこで本研究では、鉛ビスマス及び鉛ビスマス中の放射性不純物の蒸発特性を解明し、プラント設計や安全性評価に役立つデータを提供することを目的として、蒸発挙動の基礎を支配する気液平衡蒸発に着目した実験研究を行うこととした。以下が研究課題である。

- 鉛ビスマスを対象とした気液平衡蒸発実験手法の確立
- 鉛ビスマスの蒸発挙動の解明
- 鉛ビスマス中に混ざり込む重要な放射性不純物の蒸発挙動の解明

対象とした放射性不純物は、毒性と揮発性の高い放射化生成物ポロニウム ( $^{210}\text{Po}$ )、原子炉の安全性評価で重要元素とされるセシウム (Cs)、同じく重要元素であると同時に Po と類似の化学的性質を有するテルル (Te) である。

### 2. 実験手法

実験には、気液平衡状態において溶媒と溶質の蒸気を定量できる「動的流通法」(Transpiration 法) を用いた。等温容器内の飽和蒸気を不活性キャリアガスで下流の細管へ移送し、凝縮捕集して定量する手法である。鉛ビスマス及び鉛ビスマス中の Te または Cs を対象とした蒸発実験は、非放射性的安定同位体を使用するコールド実験とした。

実験装置は、内容積約 720 cm<sup>3</sup> のステンレス製円筒型蒸発容器、電気加熱炉、ガス供給系、蒸気捕集系及びデータ収録系で構成される。鉛ビスマス及び Cs 等の試料は純度低下防止の工夫を凝らしつつ蒸発容器に充填した。概略の実験手順は、①試料入り蒸発容器の加

熱、②ガス流通による飽和蒸気の捕集、③実験後の細管内凝縮物の回収・分析である。蒸気凝縮物は酸に溶かした後、誘導結合プラズマ質量分析にて定量した。

本実験手法では、蒸気飽和度を保つために、容器内の温度分布に対する留意や適切なキャリアガス流量設定を要する。また、飽和蒸気を漏れなく捕集し、かつ実験前後等に凝縮付着する蒸気は極力排除することが要点である。このため、予備的な実験を行い誤差要因の影響度を確認した。温度・流量測定及び分析の誤差を合わせると、本実験で得る蒸気量に付随する誤差は、最大で-30~+60%と見積もられた。

実験では、蒸気飽和度を確認する目的でガス流量と実験時間を測定ごとに変えるほか、蒸発特性を把握するために温度をパラメータとした。鉛ビスマス冷却型原子炉の通常運転時から事故時までカバーするよう、450°C~750°Cの温度範囲とした。

### 3. 鉛ビスマスの蒸発挙動

鉛ビスマス単体を対象とした実験では、ガス流量や実験時間を変えてもほぼ一定の捕集蒸気濃度が得られることから、飽和蒸気を定量する本実験手法の妥当性を確認した。

実験結果をもとに、気相中の蒸気成分質量比[Bi/Pb]は液相中の比(1.25)よりも大きく $3.0 \pm 0.6$ であることを明らかにし、それが二量体  $\text{Bi}_2$  蒸気の生成に対応するものと推定した。鉛ビスマスの蒸気が Pb, Bi,  $\text{Bi}_2$  の3成分で構成されると仮定し、 $\text{Bi}_2$  解離反応の化学平衡計算から Bi と  $\text{Bi}_2$  の存在割合を算定して、鉛ビスマス飽和蒸気圧を求めた(図1)。本実験で算出した蒸気圧は、比較的低温領域の既往研究結果と整合する。鉛ビスマス飽和蒸気圧は、Clausius-Clapeyron 型の温度相関式として定式化した。

$$\log P_{\text{LBE}}[\text{Pa}] = 10.2 - 10100/T[\text{K}] \quad (\text{適用温度は } 550 \sim 750^\circ\text{C})$$

この式を高温度側へ外挿すると沸点は $1671^\circ\text{C}$ となり、文献値( $1670^\circ\text{C}$ )に良く一致する。蒸発潜熱は相関式の温度勾配から $193\text{kJ/mol}$ と算定した。

同様に、鉛ビスマス飽和蒸気中の鉛の蒸気分圧に関する相関式を導出した。

$$\log P_{\text{Pb-LBE}}[\text{Pa}] = 9.37 - 9800/T[\text{K}] \quad (\text{適用温度は } 450 \sim 750^\circ\text{C})$$

さらに、本実験で得た鉛ビスマス上の鉛及びビスマスの蒸気量測定値を理想溶液上の蒸気量計算値と比較し、鉛ビスマス中における鉛及びビスマスの活量係数を見積もった。鉛ビスマス中の鉛及びビスマスの蒸気圧はラウル則よりも負の方向へシフトしており、液体合金中で鉛とビスマスの間に引付け合う力が作用することが示唆された。

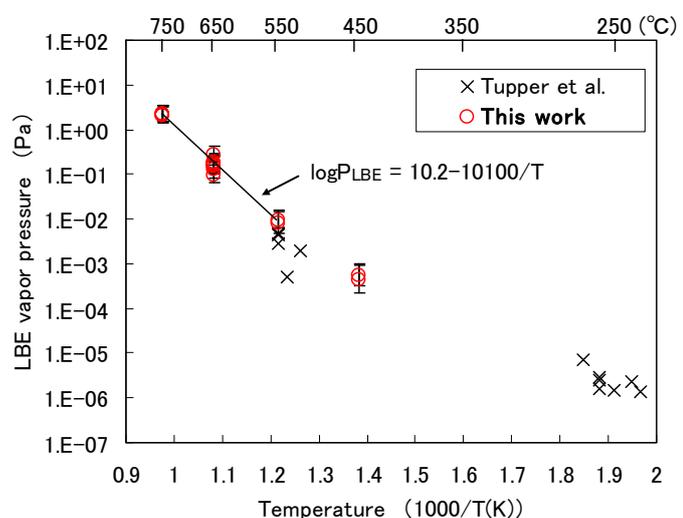


図1 鉛ビスマスの飽和蒸気圧

#### 4. 鉛ビスマス中の放射性不純物の蒸発挙動

鉛ビスマス中の Te、Cs、Po を対象とした平衡蒸発測定実験は、基本的に鉛ビスマス蒸発実験と同じである。Te と Cs の場合は非放射性的の安定核種を使用した。Po の実験では、中性子照射によって放射性  $^{210}\text{Po}$  を生成させた鉛ビスマス試料を使用した。また、Po 蒸発実験にはコールド実験装置と同じ機能を有する石英ガラス製の小型装置を使用し、 $^{210}\text{Po}$  は  $\alpha$  液体シンチレーション計測によって定量した。

Te 実験では液相 Te 分率 ( $x_{\text{Te}}$ ) をパラメータとした。その結果、Te 蒸気濃度は  $x_{\text{Te}}$  が 0.002 以下の条件で  $x_{\text{Te}}$  に比例する傾向が認められ、ヘンリー則の成立する（理想希薄溶液と見做せる）範囲を同定できた。これにより Po 実験でもヘンリー則成立の確信が得られ、実験結果の原子炉条件への適用性が示された。Cs 実験は  $x_{\text{Cs}}$  が高くヘンリー則成立の証拠は無いが、Te 実験及び既往研究からの類推により妥当性を評価した。

不純物溶質の蒸発量測定値に基づき、鉛ビスマスと同様に蒸気分圧の相関式を求めたほか、[気相蒸気中の溶質分率]/[液相中の溶質分率]で定義する「気液平衡分配係数 (Kd)」の形でまとめた (図 2 左)。Kd の整備により、異なる不純物溶質同士での揮発性比較が容易となり、液相における不純物溶質分率を入力条件として気相の不純物蒸気量を算出することが可能となった。また、溶質がラウール則に従う状態を基準とした活量係数  $\gamma$  を実験結果から求め (図 2 右)、不純物溶質の揮発性の高低を特徴付ける有用なデータを得た。

鉛ビスマス中 Te の蒸発実験では、鉛ビスマスへの Te 添加によって鉛蒸気量が増大する傾向をもとに、Te は気相中で  $\text{PbTe}(\text{g})$  の形態で振舞っていることを示した。また、化学的性質に類似性を有する Po についても、鉛ビスマスからの蒸発時に  $\text{PbPo}(\text{g})$  として存在する可能性が高いと推定した。

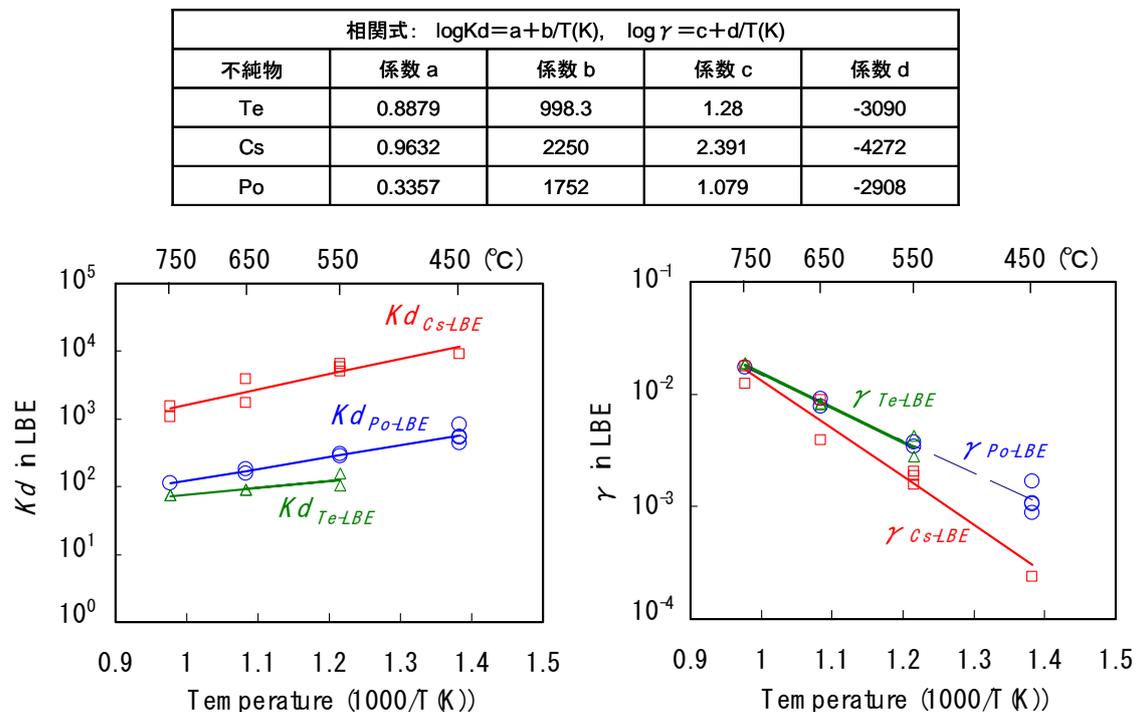


図 2 鉛ビスマス中の Cs、Te、Po の気液平衡分配係数 Kd 及び活量係数  $\gamma$

## 5. 鉛ビスマス中の不純物の蒸発挙動に関する考察と評価

鉛ビスマス中の放射性不純物の蒸発挙動について理解を深めるために、本研究で取得・整備してきた蒸発特性量を用いて評価・検討を行った。

### (1) ナトリウム環境における蒸発特性との比較

液体ナトリウム中の微量の Cs または Te に関する蒸発実験研究の報告を参照し、本研究で得た鉛ビスマス中の不純物蒸発特性と比較検討した。

ナトリウムを溶媒とした既往研究で得られた気液平衡分配係数  $K_{d_i-Na}$  と本研究で提示した  $K_{d_i-LBE}$  を使い、Cs 及び Te が溶媒中に同じ割合で混入する条件において、それら不純物の蒸発量をナトリウム環境と鉛ビスマス環境で比較した。その結果、Cs はナトリウム中よりも鉛ビスマス中に混入する場合に揮発性が低下すること、一方 Te は鉛ビスマス中に混入する場合の方が高い揮発性を示すことを明らかにした。そして、揮発性変動の程度は溶媒と溶質の組合せに応じた活量係数によって定量化されることを実データを使って示した。さらに、活量係数の大小関係は溶媒と溶質の電気陰性度の差によって概ね説明できることを示した。

### (2) 冷却材カバーガス中の放射性不純物蒸気量の評価

$^{210}Po$  は鉛ビスマス冷却型原子炉の代表的な放射化生成物とされるが、長期運転後には  $^{210m}Bi$  が冷却材中の残留放射能を支配するとの報告例がある。そこで、冷却材中の  $^{210}Po$  と  $^{210m}Bi$  の蓄積量に文献値を採用し、本研究で得た両核種の蒸気圧相関式を適用して、等温条件にあるカバーガス空間での蒸気量を見積もった。カバーガス中において、質量濃度では  $^{210m}Bi$  の方が、放射能では  $^{210}Po$  の方が高濃度であることがわかり、規制値との比較から  $^{210}Po$  の移行評価の重要性を定量的に示した。

## 6. 結論

鉛ビスマス及びその中に蓄積する安全上重要な放射性不純物の気液平衡蒸発について定量的に調べる実験手法を確立した。

鉛ビスマスの蒸発実験から、その飽和蒸気圧の温度依存性を表現する相関式を提案した。また、鉛ビスマス蒸気の組成、蒸発潜熱、液相中における各成分の活量係数など、基礎的な蒸発特性を明らかにした。

鉛ビスマス中の Te、Cs、Po に着目した蒸発実験から、蒸気分圧、気液平衡分配係数、活量係数の温度依存性を表す実験式群を導出するとともに、気相における Te の化学形態を推定した。既往研究との比較から、溶媒に応じて Cs や Te の揮発性が変動することを示した。

以上のように、原子炉冷却材としての鉛ビスマス及びその放射性不純物の蒸発挙動について、現象の理解を深める有意義な基礎知見を提供した。