

## 論文の内容の要旨

論文題目     アルカリハライド熔融塩中に溶解した  
                         セシウムとヨウ素の蒸発に関する熱力学的評価

氏     名     関口 裕真

### 1. はじめに

アルカリハライド熔融塩はその高い耐放射線性や化学的安定性から第四世代原子炉の候補概念である熔融塩原子炉（熔融塩炉）における核燃料物質溶媒として検討されている。熔融塩炉は、大きな負の温度係数による固有の安全性と高い中性子経済性に基づく廃棄物処理への適用可能性などから注目されている、次世代原子炉概念の一つである[1]。熔融塩炉では高い放射能を持つ核燃料物質や核分裂生成物を溶解した熔融塩が配管系により移送されるプロセスがあり、漏洩時の放射性物質の放出が潜在的リスクの一つとして指摘されている[2]。しかしながら熔融塩漏洩時に放出される放射性物質についての検討は十分ではなく、過去には単純な想定に基づくソースターム評価が行われたのみである[3]。従って熔融塩からの放射性物質の放出挙動について検討される必要がある。本研究では中程度の半減期を持ち、水溶性や化合物状態での蒸気圧から軽水炉事故においても着目されているCsとIの放出挙動について研究対象とした。

### 2. 目的

本研究の目的は、熔融塩炉溶媒候補であるアルカリハライド熔融塩について、事故時を想定した溶存Cs/I化合物の不活性雰囲気下における蒸発挙動を明らかにすることである。そのためにアルカリハライド熔融塩から蒸発するCs/I化合物の蒸気圧測定実験および分子動力学（MD）計算による熔融塩中CsおよびIの熱力学・局所構造シミュレー

ションを実施する。蒸気圧は一般的に原子炉事故時の放射性物質の放出現象における最も基礎的なパラメータであるとともに、熱力学的には溶液中の化合物の溶媒との相互作用の評価として用いることが出来る物理量である。MD計算では、アルカリハライド熔融塩中のCs・Iの局所構造分析およびアルカリハライド熔融塩とCs/I化合物の混合に関する熱力学評価を実施し、蒸気圧測定で得られた蒸発挙動について微視的・熱力学的による解明を試みた。

なお、現在研究開発が進められている熔融塩炉にはフッ化物塩炉と塩化物塩炉が存在するため、フッ化物熔融塩としてLiF-NaF-KF共晶塩 (46.5-11.5-42.0 mol%: FLiNaK)、塩化物熔融塩としてLiCl-KCl共晶塩(59.0-41.0 mol%)を用いた。

### 3. 研究結果

#### 3.1 蒸気圧測定試験

本研究では気相流動法[4]および示差熱天秤-発生ガス分析装置(ThermoGravimetry-Differential Thermal Analysis coupled with Mass Spectrometry: TG-DTA-MS)[5]による蒸気圧測定を実施した。蒸気圧測定用の試料塩としてFLiNaK中、LiCl-KCl中にCs、IをCsI、KI、CsF/CsClの形態で溶解させた混合塩を作成した。なお塩中のCsとIの濃度はFLiNaK塩中で0-5mol%、LiCl-KCl塩中で0-10mol%の範囲内で調整した。

気相流動法およびTG-DTA-MSによるFLiNaK中のCs、Iの化合物の蒸気圧測定結果では、Cs濃度が一定であってもI濃度によりCs化合物の蒸発量は増大し、またI濃度が一定でもCs濃度によりI化合物の蒸発量は増大した。塩中にIが存在しない組成においてFLiNaK中のCs、Kの蒸発量は極端に低減することから、FLiNaK中のCs、Iの蒸発はCsI、KIが主体であると考えられる。文献値の蒸気圧[6]との比較により導出したFLiNaK中のCsIの活量係数は最大で10前後の値となり、理想溶体想定よりも蒸発しやすい傾向を示した。

TG-DTA-MSによるLiCl-KCl中のCs、Iの化合物の蒸気圧測定結果では、FLiNaK塩中と同様にI濃度の増大によるCs化合物の蒸発量の増大が確認された。しかしながらCs化合物とI化合物の蒸発量が常にほぼ同程度であったFLiNaK塩と比較し、LiCl-KCl塩では組成によらずI化合物はCs化合物の10倍以上蒸発した。I化合物の放出と同時に溶媒アニオンであるClもHClとして放出されていることから、吸湿性の高いLiCl-KCl塩で吸収された水分によりHIの放出が促進されたものと考えられる。また同濃度のCs、Iを含むLiCl-KCl塩試料とFLiNaK塩試料の比較ではFLiNaK塩試料の方がCs化合物の蒸気圧は高く、CsIとFLiNaK溶媒塩の共存性の悪さが示唆された。

#### 3.2 分子動力学法

本研究では古典分子動力学法ソフトウェアとしてMXDORTO[7]を用いた。本研究では既往研究によるアルカリハロゲン化物の広く適用可能な原子パラメータ[8]にCs、Fを

加えて計算を実施した。CsとFの原子パラメータはアルカリハロゲン化物単塩の常温密度と圧縮性について文献値[9,10,11]を再現できるように試行錯誤法により決定した。

### 3.2.1 熔融塩中のCsとIの局所構造

局所構造は二体相関関数と配位数により分析された。二体相関関数は中心となる原子から対となる別の原子の相対的な存在確率を示す距離の関数であり、平均組成の存在確率を1として規格化されたものである。FLiNaK塩中のCsとIについて、Fを中心とする二体相関関数とIを中心とする二体相関関数の比較より、熔融塩中でCsとIは互いに近傍に存在し、また配位数の濃度依存性から熔融塩中でCsとIが凝集する傾向が示された。またLiCl-KCl塩とFLiNaK塩を比較するとI-Csの二体相関関数はFLiNaK塩中の方が高く、一方I-Li、I-Kの二体相関関数はLiCl-KCl塩中の方が高い。これはCsIと溶媒塩の共存性がFLiNaKでは特に悪いことを示しており、蒸気圧測定において示されたCsIと溶媒塩の共存性の傾向と合致するものである。

### 3.2.2 擬二元系混合エンタルピー評価

溶媒塩であるFLiNaK、LiCl-KClに対しCsI、KI、CsF/CsClを混合させる擬二元系について混合エンタルピーをMD計算により導出した。FLiNaK-CsF、[LiCl-KCl]-CsCl擬二元系を除き、混合エンタルピーは正の値であり、混合が熱力学的に不利であることが示された。特にFLiNaK-CsI、FLiNaK-KI擬二元系では希薄条件のものを除き計算体系中に液液相分離が観察された。アルカリハロゲン化物の混合に関する既往の研究[12]より、局所的なアニオン・カチオンの交換反応によるエンタルピー変化が混合エンタルピーに加わるとされており、MD計算の結果はそれに従っているものと考えられる。FLiNaK-CsIと[LiCl-KCl]-CsI擬二元系混合エンタルピーでは、混合エンタルピーは後者のほうが大きな正の値であるが、これは液液相分離により一定の濃度以上では交換反応が頭打ちになったためと考えられる。

### 3.3 熱力学的検討に基づく実験結果とシミュレーション結果の評価

蒸気圧測定試験により導出されたFLiNaK中からのCsIおよびKIの蒸気圧に関しClausius-Clapeyronの式[13]を適用し蒸発エンタルピーを導出した。得られた蒸発エンタルピーは、純物質のCsI・KIの蒸発エンタルピーよりも小さかった。蒸発に係る化学ポテンシャル式を変換することにより、溶液に溶解した物質の蒸発エンタルピーは微分溶解熱分変動することが示され、実際に本研究においては実験的に求めたFLiNaK中からのCsIおよびKIの蒸発エンタルピーと純物質の蒸発エンタルピー[6]の差は、MD計算によるFLiNaK-CsI/KI擬二元系の混合エンタルピーから導出した微分溶解熱と一致した。

#### 4. 結論

フッ化物溶融塩：FLiNaKおよび塩化物溶融塩：LiCl-KClに溶解したCsとIの挙動について蒸気圧測定およびMDによるシミュレーションで評価した。その結果、FLiNaK中のCsとIの気相への移行について、CsIとKIが大きな役割を持っており、また純物質CsIからの蒸発と比較して微分溶解熱分蒸発エンタルピーが低下した。塩化物塩では、一部の蒸発挙動としてFLiNaK塩中のCsとIの挙動と類似した傾向示されたが、高い吸湿性によるHIの放出がFLiNaKとは異なっており、またFLiNaKと比較し共存性が良いため同濃度においてCs化合物放出量はLiCl-KCl塩の方が少ない。以上のように、アルカリハライド溶融塩からのCsとIの蒸発挙動について、MDによる熱力学評価・局所構造分析を併用して解明することができた。

#### 参考文献

- [1] J. Serp et al, *Progress in Nuclear Energy*, **77** (2014), 308-319.
- [2] T. J. Dolan ed, *Molten Salt Reactor and Thorium Energy*, Woodhead publishing, Elsevier (2017)
- [3] A. M. Wheeler et al, *Transactions of the American Nuclear Society*, 118, Philadelphia, Pennsylvania, June 17-21 (2018) 829-832.
- [4] O. Kubaschewski, E.L.L. Evans, C.B. Alcock, *Metallurgical thermo-chemistry*, 5th edition, Pergamon press, Oxford, (1979)
- [5] L. L. Celiz and T. Aarii, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116, 1435 (2014).
- [6] MALT for Windows: Materials-Oriented Little Thermodynamic Database for PC; Kagaku Gijutsu-Sha, Tokyo, (2004) [in Japanese].
- [7] Katsuyuki Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange (1996), #029
- [8] Koichi Uozumi et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 5440-5446 (2015).
- [9] K.-H. Hellwege, A. M. Hellwege, Eds., *Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III Vol. 7, Crystal Structure Data of Inorganic Compounds*, Springer-Verlag: Berlin, 1974.
- [10] M. Pagannone, H.G. Drickamer, *Journal of Chemical Physics*, 43, 2266 (1965)
- [11] S. N. Vaidya, G. C. Kennedy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32, 951 (1971)
- [12] Mamantov, Gleb, and Roberto Marassi, eds. *Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications*. Vol. 202. Springer Science & Business Media, 1987
- [13] P.W. Atkins, *Physical Chemistry* 6<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford, (1998)