JAEA-Data/Code 2018-012 DOI:10.11484/jaea-data-code-2018-012



# CHEMKEq:化学平衡論及び反応速度論の 部分混合モデルに基づく化学組成評価コード (受託研究)

CHEMKEq: Evaluation Code for Chemical Composition Based on Partial Mixed Model with Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics (Contract Research)

> 伊藤 裕人 塩津 弘之 田中 洋一 西原 慧径 杉山 智之 丸山 結

Hiroto ITO, Hiroyuki SHIOTSU, Yoichi TANAKA, Satomichi NISHIHARA Tomoyuki SUGIYAMA and Yu MARUYAMA

> 安全研究・防災支援部門 安全研究センター

Nuclear Safety Research Center Sector of Nuclear Safety Research and Emergency Preparedness

October 2018

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地4 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Institutional Repository Section,

Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2018

# CHEMKEq:化学平衡論及び反応速度論の 部分混合モデルに基づく化学組成評価コード (受託研究)

日本原子力研究開発機構 安全研究・防災支援部門

安全研究センター

伊藤 裕人\*1、塩津 弘之、田中 洋一\*2、西原 慧径\*2、杉山 智之、丸山 結

#### (2018年7月18日 受理)

原子力施設事故時において施設内を移行する核分裂生成物(FP)の化学組成は、比較的遅 い反応の影響を受けることにより化学平衡を仮定して評価した組成とは異なる場合が想定され る。そのため、反応速度を考慮した化学組成評価が求められる。一方で、原子力施設事故時の 複雑な反応に関する反応速度の知見は現状では限られており、実機解析に適用できるデータベ ースの構築に至っていない。そこで、FP 化学組成評価における反応速度による不確かさの低 減のため、化学平衡論及び反応速度論の部分混合モデルに基づく化学組成評価コード CHEMKEqを開発した。このモデルは、系全体の質量保存則の下、前駆平衡と見なせる化学種 を化学平衡論モデルにより評価し、その後の比較的遅い反応を反応速度論モデルにより解くも のである。さらに CHEMKEq は、本混合モデルに加え一般的な化学平衡論モデルおよび反応 速度論モデルが使用可能であり、且つ、それらモデル計算に必要なデータベースを外部ファイ ル形式とすることで汎用性の高い化学組成評価コードとなっている。

本報は、CHEMKEq コードの使用手引書であり、モデル、解法、コードの構成とその計算 例を記す。また付録には、CHEMKEq コードを使用する上で必要な情報をまとめる。

本報告書は、原子力規制庁からの受託事業として、日本原子力研究開発機構が実施した平成29年度 「原子力施設等防災対策等委託費(シビアアクシデント時ソースターム評価技術高度化)事業」の 成果を含む。

原子力科学研究所:〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

\*1 アドバンストアルゴリズムシステムズ株式会社

\*2 株式会社先端力学シミュレーション研究所

#### JAEA-Data/Code 2018-012

# CHEMKEq: Evaluation Code for Chemical Composition Based on Partial Mixed Model with Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics (Contract Research)

Hiroto ITO<sup>\*1</sup>, Hiroyuki SHIOTSU, Yoichi TANAKA<sup>\*2</sup>, Satomichi NISHIHARA<sup>\*2</sup> Tomoyuki SUGIYAMA and Yu MARUYAMA

Nuclear Safety Research Center Sector of Nuclear Safety Research and Emergency Preparedness Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken (Received July 18, 2018)

Chemical composition of fission products transported in nuclear facilities in severe accidents is controlled by slower chemical reaction rates, therefore, it could be different from that evaluated on the chemical equilibrium assumption. Hence, it is necessary to evaluate the chemical composition with reaction kinetics. On the other hand, databases applicable to the analysis of nuclear facilities have not been constructed because knowledge of reaction rates of complex chemical reactions in severe accidents is currently limited. Accordingly, we have developed the CHEMKEq code based on a partial mixed model with chemical equilibrium and reaction kinetics to decrease uncertainties of the chemical composition caused by the reaction rate. The CHEMKEq code, under mass conservation law, firstly evaluates chemical species obeying the chemical equilibrium model, and then, relatively slow reactions are solved by the reaction kinetics model. Moreover, the CHEMKEq code has a multiplicity of use in evaluations of chemical composition because general chemical equilibrium and reaction kinetics models are also available and databases required to calculation are external file formats. This report is the user's guide of the CHEMKEq code, showing models, solution methods, structure of the code and calculation examples. And information to run the CHEMKEq code is summarized in appendixes.

Keywords: Severe Accidents, Chemical Composition, Chemical Equilibrium, Reaction Kinetics

This work was performed by Nuclear Regulatory Agency under contract with Japan Atomic Energy Agency.

\*1 Advanced Algorithm and Systems Co., Ltd.

\*2 Advanced Simulation Technology of Mechanics R&D, Co., Ltd.

# 目 次

1.	序論	1
2.	モデル及び解法	2
	2.1 モデル概要	2
	2.2 化学平衡論に基づくモデル	2
	2.3 反応速度論に基づくモデル	5
	2.4 化学平衡論と反応速度論の部分混合モデル	8
	2.4.1 質量保存則による支配化学量の動的な制御	9
	2.4.2 化学平衡論に基づくモデルの補正	11
3.	コード説明	13
	3.1 CHEMKEq コードの概要	13
	3.2 計算セルの概要	14
	3.3 コード全体のフロー	14
4.	計算例	17
5.	まとめ	23
謝	锌	23
参	考文献	23

外部データベース	-25
熱力学データベース	-25
反応速度論データベース	-28
混合論モデル用速度論データベース	-28
外部データベースの縮約と登録化学種の取り扱い	- 32
使用方法	- 33
システム要件	- 33
コードの実行	- 33
入力/出力データファイル	-34
入力データファイル	- 34
出力データファイル	-41
	外部データベース

## Contents

1. Introduction	1
2. Model and Solution Scheme	2
2.1 Outline of Model	2
2.2 Equilibrium Model	2
2.3 Reaction Model	5
2.4 Partial Mixed Model with Equilibrium and Reaction	8
2.4.1 Dynamic Control of Governing Chemical Species under Mass Conservation Law	9
2.4.2 Adjustments to Model by Equilibrium Theory	- 11
3. Code Description	-13
3.1 Overall Concept of CHEMKEq	-13
3.2 Outline of Calculation Cell	-14
3.2 Calculation Flow of Code	-14
Analysis Example	-17
5. Summary	-23
Acknowledgements	-23
References	-23

Appendix A External Database	25
A.1 Thermodynamics Database	25
A.2 Kinetics Database	28
A.3 Kinetics Database with Mixed Model	28
Appendix B Practice of Usage	32
B.1 System Requirements	33
B.2 Running the Code	33
Appendix C Input/Output Data Files	34
C.1 Input Data File	34
C.2 Output Data File	41

#### 1. 序論

軽水炉や再処理施設などの原子力施設の安全性評価では、あらゆる事故を想定した際の核分 裂生成物(Fission products: FP)のソースターム情報(核種、放出量、放出時期)が必要と なる。このソースターム情報は、時々刻々変化する熱水力条件での気体状もしくはエアロゾル 状 FP の移行挙動およびそれら FP の化学反応を評価することで得られる。ここで、化学反応 による FP 化学組成の変化は、評価する FP の基礎物性(揮発性、密度等)を大きく変え得る ため特に重要な現象である。

一般的に、化学反応に伴う化学組成変化は、平衡を仮定する化学平衡論もしくは時間進展を 考慮する反応速度論に基づくモデルによって評価される。化学平衡論の主要なモデルであるギ ブズ自由エネルギー最小化法では、系内の質量保存条件の下、熱力学的に安定な化学種の組み 合わせを探索するものであり、反応経路を意識することなく化学組成を同定することができる。 一方、反応速度論は、定義された反応経路により変化する各化学種の濃度に関する連立微分方 程式を解くことで、任意時間での化学組成を同定している。

ソースターム評価における化学モデルは、比較的高温条件で事故が進行し平衡と仮定できる ような高い反応進行度であると予想されることや、モデルの取り扱いやすさから化学平衡論の モデルが採用されることが多い<sup>1)~3)</sup>。そのため、多様な条件下に対応可能な平衡論データベー スが構築されている。しかしながら、軽水炉事故を想定した高温条件にも関わらず有意な反応 時間を要する反応経路が存在することが近年明らかになっており<sup>4),5</sup>、反応速度論モデルを用 いたソースターム評価が望まれている。一方で、原子力施設事故時における FP の反応経路は、 反応に寄与する元素が多く非常に複雑であるため十分な理解が進んでおらず、実機評価に適用 できる反応速度データベースの構築には至っていないのが現状である。そこで、日本原子力研 究開発機構は、FP 化学組成評価における反応速度による不確かさ低減を目的として化学平衡 論及び反応速度論の部分混合モデルに基づく汎用化学組成評価コードCHEMKEqを開発した。 CHEMKEq コードの概念は、以下の2点である。

- (1) 前駆平衡と見なせる反応の生成物には平衡論モデルを適応し、後続の遅い反応で生成す る化学種については速度論モデルにより評価する。
- (2) 実験や数値解析で新たに明らかになった化学種、反応経路や反応速度を容易に反映でき る外部データベース構造を有する。

本報は、CHEMKEqコードの使用手引書であり、計算モデル、入力データ作成方法、使用方 法を解説するものである。

## 2. モデル及び解法

#### 2.1 モデル概要

CHEMKEq コードは、一般的な化学モデルである化学平衡論モデル及び反応速度論モデル、 それらの部分混合モデルを有する。そこで、化学平衡論及び反応速度論の部分混合モデルの説 明に先立ち、本モデルで取り扱う化学平衡論及び反応速度論の概要およびその数値解法につい て 2.2 節、2.3 節にそれぞれ示す。ここで化学平衡論モデルでは、独自の数値解法の使用によ り計算コストの大幅な削減に成功した MPEC コード (Multi-Phase Equilibrium Chemical Code by Free Energy Minimization Method) のを一部改良したものを用いている。また、部 分混合モデルは、水圏の地球化学の分野で Leal らが提案する化学種分割概念 つを参考にし、そ れらの解析手法を構築しいている (2.4 節)。

#### 2.2 化学平衡論に基づくモデルの

複数の元素組成から成る系の平衡化学組成n<sub>e</sub>は、系のギブズ自由エネルギーを最小化法により一意に決定することができる。これ以降では、L種類の元素が M 個の相において、計N<sub>e</sub>種類の化学種として存在しているものとして、系のギブズ自由エネルギー最小化法を説明する。 定圧条件において系のギブズ自由エネルギーGは、次式で与えられる。

$$G = \sum_{i=1}^{N_e} n_i \left( G_i^0 + RT ln(n_i') \right)$$
(2.1)

 G<sub>i</sub><sup>0</sup>:1気圧における純化学種iのギブズ標準自由エネルギー

 R:気体定数

 T:絶対温度

 n'<sub>i</sub>:各相での化学種iの混合モル割合

 n<sub>i</sub>:化学種iのモル数

また理想気体で構成される気相及び、理想溶体と見なせる凝縮相などのその他混合相における 化学種 i の混合モル割合n'i は、それぞれ下記で示される。

$$n_i' = P \frac{n_i}{X_g} \qquad (氛相) \tag{2.2}$$

$$n'_{i} = \frac{n_{i}}{X_{c}}$$
 (凝縮相などのその他混合相) (2.3)

で与えられる。ここで Pは、系の全圧であり、X<sub>g</sub>、 X<sub>c</sub>は、それぞれ気相、凝縮相などのその他 混合相に含まれる全化合物のモル数を示す。気相におけるn'<sub>i</sub>は、化学種 i の分圧に等しい。 式(2.1)に式(2.2)、式(2.3)を代入して各相別に整理し、RT で両辺を割ると無次元化されたギ ブズ自由エネルギーgに関する式が得られる。

$$g = \frac{G}{RT} = \sum_{i=m_1}^{m_2} n_i \left( g_i + \ln P + \ln \left( \frac{n_i}{X_1} \right) \right) + \sum_{m=2}^{MM} \sum_{i=m_1}^{m_2} n_i \left( g_i + \ln \left( \frac{n_i}{X_m} \right) \right)$$
(2.4)

$$g_i \equiv \frac{1}{RT} G_i^0 \tag{2.5}$$

ここで、m は各相を表しており、気相は相番号 m=1 とし凝縮相を含むその他の相は m=2、 3、…で表される。なお MM は、気相、凝縮相およびその他の相の総数である。また、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>は それぞれの相を構成する化学種番号(通し番号)の初めと終わりを表す。n<sub>i</sub>は各相に含まれる i番目化学種のモル数である。したがって、gを最小化することにより化学種組成を求めること になるが、系の質量保存則が拘束条件として課される。

$$\sum_{i=1}^{N_e} C_{ji} n_i = b_j \quad (j = 1, ..., L)$$
(2.6)

 $C_{ji}$ は化学種iを構成する元素jの化学量論係数行列、 $b_j$ は元素jのモル数である。また、気相での放射線分解や水溶液で溶解反応によって生成しえる電荷をもつ化学種(イオン種)の今後の取り扱いを見越して、従来のMPECコードでは扱っていない電荷の保存則も新たな拘束条件として考慮している。この電荷保存に係る拘束条件は、各化学種iの電荷 $q_i$ 及び全電荷量をそれぞれ $C_{ji}$ 及び $b_j$ に追加すればよい。さらに、式(2.6)に線形従属成分が含まれないように、 $C_{ji}$ を特異値分解して特異値が0となる要素を除去する。

式(2.6)で定義される拘束条件における式(2.4)で示されるgの最小化問題は、Lagrangeの未定 定数法により解くことができる。 $\pi_j$ を式(2.4)の各式対応する未定定数とし、ラグラジュアンLを 次式で定義して、これを最大化する。

$$\mathcal{L} \equiv \sum_{j=1}^{L} \sum_{i=1}^{N_e} (C_{ji} n_i - b_j) \pi_j - \sum_{i=m_1}^{m_2} n_i \left( g_i + \ln P + \ln \left( \frac{n_i}{X_1} \right) \right) - \sum_{m=2}^{MM} \sum_{i=m_1}^{m_2} n_i \left( g_i + \ln \left( \frac{n_i}{X_m} \right) \right)$$
(2.7)

式(2.7)をn<sub>i</sub>で微分することにより次の各式が得られる。

気相について

$$\sum_{j=1}^{L} C_{ji} \pi_j - \left(g_i + \ln P + \ln\left(\frac{n_i}{X_g}\right)\right) = 0$$
(2.8)

凝縮相などのその他混合相 mについて

$$\sum_{j=1}^{L} C_{ji} \pi_{j} - \left(g_{i} + \ln\left(\frac{n_{i}}{X_{m}}\right)\right) = 0$$
(2.9)

各相 mを構成する化学種の総モル数Xmは、

$$X_m = \sum_{i=m_1}^{m_2} n_i \tag{2.10}$$

で表される。

式(2.6)、式(2.8)~式(2.10)を満たす $n_i$ 、 $X_m$ を求めれば良いが、 $n_i$ ,  $X_m(m = 1, ...) > 0$ という定 義域の制約があるため、直接これらを決定する手続きは煩雑となる。そこで、

$$z_i \equiv \ln(n_i) \tag{2.11}$$

$$W_m \equiv \ln(X_m) \tag{2.12}$$

として、 $z_i$ および $w_m$ を独立変数として導入すれば定義域の制約はなくなり計算が簡素化される。 つまり式(2.8)、式(2.9)は、式(2.11)と式(2.12)を用いてそれぞれ次式となる。

$$\sum_{j=1}^{L} C_{ji} \pi_j - (g_i + \ln P + z_i - W_1) = 0 \qquad ({\rm stat})$$
(2.13)

$$\sum_{j=1}^{L} C_{ij} \pi_j - (g_i + z_i - W_m) = 0 \qquad (凝縮相などのその他混合相)$$
(2.14)

さらに、拘束条件(式(2.6))を $z_i = z_i^0$ の周りに Taylor 展開して 1 次の項まで取ると次式となる。

$$\sum_{i=1}^{N_e} C_{ji} n_i^0 z_i = \sum_{i=1}^{N_e} C_{ji} n_i^0 (z_i^0 - 1) + b_j$$
(2.15)

*X<sub>m</sub>*の定義式(式(2.10))も同様に Taylor 展開して 1 次の項まで取ると次式となる。

$$\sum_{i=m_1}^{m_2} n_i^0 z_i - X_m^0 W_m = \sum_{i=m_1}^{m_2} n_i^0 z_i^0 - X_m^0 W_m^0$$
(2.16)

式(2.13)~(2.16)は、 $\pi_i$ 及び $W_m$ に関する線形方程式であり容易に解くことができる。

数学的な技法である対数の独立成分z<sub>i</sub>としての扱いは、それぞれの化学種モル数の桁の相違が大きい系の場合において、非常に高い収束性を有することを示している。この高収束性は系が複雑になるにつれて顕著であり、従来の Newton-Raphson 法によるギブズ自由エネルギー最小化に比べて 100 倍程度の計算速度を向上させている。

一方で、対数の独立成分z<sub>i</sub>の導入による方程式線形化は、計算感度の向上に伴い、高い初期 値依存性(数値不安定化)を示すこととなる。そのため本モデルでは、式(2.1)の右辺第二項の モル分率を無視した線型方程式に対する SIMPLEX 法によりあらかじめ最適解に近い初期化学 種組成を推算することで、数値不安定化を防いでいる。

また、推定された初期化学種組成n<sub>i</sub>を用いたラグランジュ方程式の計算では、ギブズ自由エ ネルギー最小化に係る収束計算の中でごく微量または不適格な化学種は計算の対象から除外さ れる。本除去機能により、未知数に対して方程式数が不足する場合が生じる。例えば、HとO が2:1で構成される系でH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O(g)、H<sub>2</sub>O(l)の3化合物を考えた時に、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が微量な (不適格な)化合物として除去されるとH<sub>2</sub>O(g)、H<sub>2</sub>O(l)の両割合が変化しても元素量保存条件 には影響がなくなり、HとO元素にかかる式が互いに独立とならない場合である。本対策とし て、従来のMPECコードではユーザーがあらかじめ系を構成する元素組成比をずらした入力 を作成する方法等が挙げられているが、適応先であるシビアアクシデント解析では事故進展に よって多様な条件が考えられるため入力等で方程式の独立性を保つことは困難である。そこで、 SIMPLEX 法で推測された初期化学種組成に乱数で発生させたごく微量の物質量を加算し、複 数回微小量を変化させた初期化学種組成でギブズ自由エネルギー最小化を行うことにより、自 動的に構成方程式を独立に保つように改良を行っている。なお、加算した微小量の影響を監視 するために、微小量の化学種組成を変化させたときに繰り返し同じギブズ自由エネルギーが得 られているかを確認している。

#### 2.3 反応速度論に基づくモデル

反応速度論に基づくモデルでは、複数の化学反応から構成される各化学種の濃度に対する常 微分方程式を解くことによりある時刻 t での化学種組成**n**kを求めることができる。反応速度定 数k<sub>i</sub>の反応 j が次式で示されるとする。

$$r_1 R_1 + r_2 R_2 \xrightarrow{k_j} p_1 P_1 + p_2 P_2$$
 (2.17)

ここで、 $\mathbf{r}$ 、 $\mathbf{p}$ は、反応物/生成物に係る反応の量論係数であり、 $\mathbf{R}$ 、 $\mathbf{P}$ は反応物/生成物である。 このとき、反応物 $R_1$ 、 $R_2$ と生成物 $P_1$ 、 $P_2$ の濃度変化は、それぞれ下記で示される。

$$\frac{d[R_1]}{dt} = -r_1 k_j [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2}, \quad \frac{d[R_2]}{dt} = -r_2 k_j [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2}$$
(2.18)

$$\frac{d[P_1]}{dt} = p_1 k_j [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2}, \quad \frac{d[P_2]}{dt} = p_2 k_j [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2}$$
(2.19)

また反応速度定数 $k_j$ は、頻度因子 A、温度 T、定数 n、活性化エネルギーEおよび気体定数 Rから構成される一般的な修正アレーニウス式(2.20)である。

$$k_j = A T^n \exp(-E/RT) \tag{2.20}$$

したがって、R 個の反応で定義される化学種 $n_i$ の濃度変化d $[n_i]/dt$ は、

$$\frac{d[n_i]}{dt} = \sum_{R} (-r_i k_r [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} \dots [R_{mr}]^{rmr}) + \sum_{R} (p_i k_r [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} \dots [R_{mr}]^{rmr})$$
(2.21)

で示される。つまり、速度論での化学種組成 $n_k$ にかかる基礎方程式は、反応の化学両論行列 $\nu_k$ および反応物の濃度を加味した実効の反応速度 $r_k(n_k)$ を用いると下記で示される。

$$\frac{d\boldsymbol{n}_k}{dt} = \boldsymbol{f}_k(\boldsymbol{n}_k) \tag{2.22}$$

$$\boldsymbol{f}_k(\boldsymbol{n}_k) \coloneqq \boldsymbol{\nu}_{kk}^T \boldsymbol{r}_k(\boldsymbol{n}_k) \tag{2.23}$$

また、式(2.23)を成分( $[f_k]_i$ : $f_k$ のi成分)で表示すると次式となる。

$$[\boldsymbol{f}_{\boldsymbol{k}}]_{i} = \sum_{j=1}^{J} [\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}}^{T}]_{i,j} [\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{k}}]_{j}$$
(2.24)

反応jに関する実効の反応速度 $[r_k]_j$ (ベクトル $r_k(n_k)$ のj成分)は、次式で与えられる。

$$[\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{k}}]_{j} = k_{j} \prod_{i=1}^{I} [\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{k}}]_{i}^{\nu_{i,j}^{\prime}}$$
(2.25)

ここで、k<sub>i</sub>は式(2.20)で示される反応速度定数である。また、

$$\nu_{i,j}' = \begin{cases} |[\nu_{kk}^T]_{i,j}| & ([\nu_{kk}^T]_{i,j} < 0) & (\Box c \bar{n} b) \\ 0 & ([\nu_{kk}^T]_{i,j} \ge 0) & (\pm c \bar{n} b) \end{cases}$$
(2.26)

である。

また、この常微分方程式における化学種組成 $n_k$ の時間変化の方向は、Jacobian 関数によって 決定される。Jacobian 関数 $J: \mathbb{R}^{N_k} \mapsto \mathbb{R}^{N_k \times N_k}$ の定義は、式(2.22)から次式で表される。

$$J(n_k) := \frac{\partial f_k(n_k)}{\partial n_k}$$
(2.27)

化学量論行列**v**<sub>kk</sub>が変数ベクトル n<sub>k</sub>に依存しないことから、Jacobian 関数は次式で表される。

$$\frac{\partial f_k(n_k)}{\partial n_k} = \boldsymbol{v}_{kk}^T \frac{\partial r_k(n_k)}{\partial n_k}$$
(2.28)

Jacobian 関数の(i,h)成分は次式で表される。

$$\frac{\partial [\boldsymbol{f}_{\boldsymbol{k}}]_{i}}{\partial [\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{k}}]_{h}} = \sum_{j=1}^{J} [\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}}^{T}]_{i,j} \frac{\partial [\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{k}}]_{j}}{\partial [\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{k}}]_{h}}$$
(2.29)

実効の反応速度関数 $r_k(n_k)$ のJacobian 関数は解析的に計算することができ、次式で与えられる。

$$\frac{\partial [\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{k}}]_{j}}{\partial [\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{k}}]_{h}} = k_{j} \frac{\partial}{\partial [\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{k}}]_{h}} \left( \prod_{i=1}^{l} [\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{k}}]_{i}^{\nu_{i,j}'} \right) = k_{j} \left( \prod_{\substack{i=1\\(i\neq h)}}^{l} [\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{k}}]_{i}^{\nu_{i,j}'} \right) \frac{\partial}{\partial [\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{k}}]_{h}} \left( [\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{k}}]_{h}^{\nu_{h,j}'} \right) \\
= \begin{cases} k_{j} \left( \prod_{\substack{i=1\\(i\neq h)}}^{l} [\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{k}}]_{i}^{\nu_{i,j}'} \right) \nu_{h,j}' [\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{k}}]_{h}^{(\nu_{h,j}'-1)} & (\nu_{h,j}' = |\nu_{h,j}|, \nu_{h,j} < 0) \\ 0 & (\nu_{h,j}' = 0, \nu_{h,j} \ge 0) \end{cases}$$
(2.30)

したがって、上記の常微分方程式群および Jacobian 関数により、時刻 tn および tn+1 での化

学種組成が得られることとなる。CHEMKEq コードでは、これらの数値解法を C++記述され るオープンソースである CVODE ソルバー<sup>80</sup>及びその Fortran 用インターフェース FCVODE (以下、CVODE と称する)によって行っている。本 CVODE ソルバーは、アダムス・モルト ン公式や後退差分公式に基づく数値解法が可能である。CHEMKEq では、時刻 t<sup>n</sup>および t<sup>n+1</sup> での情報に加えて,さらに過去の情報(時刻 t<sup>n-1</sup>、t<sup>n-2</sup>、...)も利用して時間進行を高次精度 で制御する線形多段階法の一種である後退差分公式を選択している。なお制御される時間進行 は、ユーザーが指定するタイムステップとは別にさらに細かな内部時間として扱われる。

## 2.4 化学平衡論と反応速度論の部分混合モデル

化学平衡論と反応速度論を両立する場合、両者の計算を同時にそのまま行うのは難しい。こ れは、2.2 および 2.3 節で述べた通り両者の解法、時間の概念、支配的な化学量が大きく異な るためである(Table 2.1)。そこで CHEMKEq コードでは、Leal らの手法を参考に、系全体 の化学種を化学平衡論で扱う化学種(平衡論化学種)と、反応速度論で扱う化学種(速度論化 学種)の2種類に分類することで各モデルの適応範囲を決定し、系全体の質量保存則により両 モデルの支配化学量(元素及び化学種組成)の動的な制御を行っている(Fig. 2.1 および 2.4.1 項)。

	化学平衡論	反応速度論
解法	系のギブズ自由エネルギーが最 小となる化学種組成を計算	反応によって変化する化学種の濃度 変化に係る連立常微分方程式群より 微小時間Δt で質量変化のなくなる 化学種組成を計算
時間の概念	無	有
支配する物理量	温度、圧力	温度
支配する化学量	元素組成	初期化学種組成
数学的なジャンル	制約付き最適化問題	非線形連立常微分方程式

Table 2.1 $f$	化学平衡計算と反応速度論計算の解法の相違
---------------	----------------------



Fig. 2.1 化学平衡論と反応速度論に基づく部分混合モデルの概要

#### 2.4.1 質量保存則による支配化学量の動的な制御

平衡論化学種および速度論化学種に係る反応式が下記で定義された場合、それらを支配する 基礎方程式を構築する。

$$0 \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N} v_{ji}^{e} \alpha_{i} \quad (j = 1, ..., R_{e})$$
(化学平衡論) (2.31)  
$$0 \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N} v_{ji}^{k} \alpha_{i} \quad (j = 1, ..., R_{k})$$
(反応速度論) (2.32)

ここで、 $v_{ji}^{e}$ 、 $v_{ji}^{k}$ は、それぞれ化学平衡論と反応速度論でのi番目化学種の反応j番目における 化学量論係数、 $R_{e}$ 、 $R_{k}$ は反応の数である。 $v_{e} \in \mathbb{R}^{R_{e} \times N}$ 、 $v_{k} \in \mathbb{R}^{R_{k} \times N}$ は、それぞれ化学量論的な 行列を表し、化学反応による生成物では正数、反応物では負数である。系全体の化学種 $\alpha$ (組 成n)のうち、化学平衡反応に関する化学種を $\alpha_{e}$ (組成 $n_{e}$ )とし、速度論反応に関する化学種 を $\alpha_{k}$ (組成 $n_{k}$ )と分類する。この時、化学種 $\alpha_{e} \geq \alpha_{k}$ の両方に含まれる化学種 $\alpha_{e-k} = \alpha_{e} \cap \alpha_{k}$ (組 成 $n_{e-k}$ )が存在することに注意する (Fig. 2.1)。また、 $v_{ke} \in \mathbb{R}^{R_{k} \times N_{e}}$ 、 $v_{kk} \in \mathbb{R}^{R_{k} \times N_{k}}$  ( $N_{e}$ 、 $N_{k}$ は 各化学種数)は $v_{k}$ の平衡論化学種、速度論化学種の列からそれぞれ構築される行列を表す。

最初に、速度論モデルにおける化学種組成nkの支配方程式は、2.3節の式(2.22)、(2.23)と同

様に次式で示される。

$$\frac{d\boldsymbol{n}_k}{dt} = \boldsymbol{f}_k(\boldsymbol{n}_k) \tag{2.33}$$

$$\boldsymbol{f}_k(\boldsymbol{n}_k) \coloneqq \boldsymbol{\nu}_{kk}^T \boldsymbol{r}_k(\boldsymbol{n}_k) \quad (\boldsymbol{f}_k: \mathbb{R}^{N_k} \mapsto \mathbb{R}^{N_k})$$
(2.34)

ここで、 $\mathbf{r}_k: \mathbb{R}^N \mapsto \mathbb{R}^{R_k}$ は反応化学種の濃度を加味した実効の反応速度である。 同様に、平衡論化学種に対しても次式のように書けるが、

$$\frac{d\boldsymbol{n}_e}{dt} = \boldsymbol{f}_e(\boldsymbol{n}_e) \ (i = 1, \dots, R_e) \tag{2.35}$$

解析的な関数 $f_e: \mathbb{R}^{N_e} \mapsto \mathbb{R}^{N_e} \varepsilon$ 書くことができない。これは、2.2 節に示したように化学平衡論 モデルにおいて最終の化学種組成 $n_e$ が反応経路によらず決定され、明示的な関数として扱えな いためである。したがって、平衡論化学種に係る生成消費割合 $f_e$ の情報なしに化学種のモル存 在量を時間進展させる他のアプローチを使用しなければならない。そこで、反応速度論部分と 平衡論部分の間の元素に関する質量保存則を用いたアプローチを採用する。

系全体における元素の組成を $b \in \mathbb{R}^{E}$ 、系全体での化学種の組成n、それぞれの化学種を構成 する方程式行列を $C \in \mathbb{R}^{L \times N}$ とする。方程式行列Cの(j,i)成分 $C_{ji}$ は、i番目の化学種のj番目の原 子数を表す。系全体の元素組成は次式で計算される。

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{C} \, \boldsymbol{n} \tag{2.36}$$

同様に、平衡論系と速度論系についても下記方程式で書き下すことができる。

$$\boldsymbol{b}_e = \boldsymbol{C}_e \boldsymbol{n}_e \tag{2.37}$$

$$\boldsymbol{b}_{\boldsymbol{k}} = \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{n}_{\boldsymbol{k}} \tag{2.38}$$

ここで、 $b_e$ 、 $b_k \in \mathbb{R}^L$ はそれぞれ平衡論系、速度論系における元素組成である。また、 $C_e \in \mathbb{R}^{L \times N_e}$ 、 $C_k \in \mathbb{R}^{L \times N_k}$ は、それぞれ平衡論部分、速度論部分の方程式行列である。さらに、平衡論 化学種と速度論化学種の両方にまたがる化学種 $n_{e-k}$ に関して、この化学種を構成する元素組成 を $b_{e-k} \in \mathbb{R}^L$ 、方程式行列を $C_{e-k} \in \mathbb{R}^{L \times N_{e-k}}$  ( $N_{e-k}$ は $n_{e-k}$ の化学種数)とすると、下記の方程式 が得られる。

$$\boldsymbol{b}_{\boldsymbol{e}-\boldsymbol{k}} = \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{e}-\boldsymbol{k}} \boldsymbol{n}_{\boldsymbol{e}-\boldsymbol{k}} \tag{2.39}$$

系全体の元素に係る質量保存則から、次式が成り立つ。

$$\frac{d\boldsymbol{b}}{dt} = \frac{d\boldsymbol{b}_e}{dt} + \frac{d\boldsymbol{b}_k}{dt} - \frac{d\boldsymbol{b}_{e-k}}{dt} = \boldsymbol{0}$$
(2.40)

2.3 節と同様に、CVODE を用いて式(2.33)および(2.34)の常微分方程式を求解し、速度論化 学種組成 $n_k$ を求める。この時、組成 $n_k$ の一部である $n_{e-k}$ も同時に求まるので、式(2.38)および 式(2.39)の関係を式(2.40)に適用することで、反応速度論で時間進展した後の平衡論元素組成 $b_e$ が得られる。この $b_e$ を用いて、逐次的に平衡論化学種組成 $n_e$ を求めることができる。

#### 2.4.2 化学平衡論に基づくモデルの補正

2.2 節に示したように平衡論化学種によって構成されるモル組成**n**<sub>e</sub>は、次式で示される系の ギブズ自由エネルギー最小の原理から求めることができる。

$$\min_{\boldsymbol{n}_{e}} G_{e}(\boldsymbol{n}_{e}; T, P, \boldsymbol{n}_{k}) \text{ subject to} \begin{cases} \boldsymbol{C}_{e} \boldsymbol{n}_{e} = \boldsymbol{b}_{e} \\ \boldsymbol{q}_{e}^{T} \boldsymbol{n}_{e} = \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{n}_{e} \ge \boldsymbol{0} \end{cases}$$
(2.41)

部分混合モデルでは、系は平衡論化学種組成 $n_e$ と速度論化学種組成 $n_k$ で構成されるため、2.2節の式(2.10)で表されていた相mにおける化学種の総モル数 $X_m$ は、次式で補正されることとなる。

$$X_m = X_m^{kine} + \sum_{i=m_1}^{m_2} n_i$$
 (2.42)

ここで、*X<sup>kine</sup>*は相 m に含まれる速度論化学種のモル数であり、従来の MPEC では導入されて いない化学量である。したがって、式(2.42)の補正を受けて、2.2 節の式(2.13)~(2.16)で表さ れる最終的なラグランジュ未定乗数法に係る方程式群は、 気相について

$$\sum_{k=1}^{L} \sum_{i=m_{1}}^{m_{2}} C_{ji} n_{i}^{0} C_{ik} \pi_{k} + \sum_{i=1}^{IG} C_{ji} n_{i}^{0} \left(1 + \frac{X_{g}^{kine}}{X_{1}^{0}}\right) W_{1} - \ln P$$

$$= \sum_{i=m_{1}}^{m_{2}} \left(g_{i} + \frac{X_{m}^{kine}}{X_{m}^{0}} \left(1 + W_{m}^{0}\right) + z_{i}^{0} - 1\right) C_{ji} n_{i}^{0} + b_{j}$$
(2.43)

$$\sum_{j=1}^{L} \sum_{i=m_{1}}^{m_{2}} n_{i}^{0} C_{ji} \pi_{j} - \frac{\left(X_{1}^{kine}\right)^{2}}{X_{1}^{0}} W_{1} = \sum_{i=1}^{IG} n_{i}^{0} \left(g_{i} + \frac{X_{1}^{kine}}{X_{1}^{0}} (1 + W_{1}^{0}) + z_{i}^{0}\right) - X_{1}^{0} W_{1}^{0}$$
(2.44)

凝縮相を含む混合相について

$$\sum_{k=1}^{L} \sum_{i=m_{1}}^{m_{2}} C_{ji} n_{i}^{0} C_{ik} \pi_{k} + \sum_{m=2}^{MM} \sum_{i=m_{1}}^{m_{2}} C_{ji} n_{i}^{0} \left(1 + \frac{X_{m}^{kine}}{X_{m}^{0}}\right) W_{m}$$

$$= \sum_{i=m_{1}}^{m_{2}} \left(g_{i} + \frac{X_{m}^{kine}}{X_{m}^{0}} (1 + W_{m}^{0}) + z_{i}^{0} - 1\right) C_{ji} n_{i}^{0} + b_{j}$$

$$\sum_{j=1}^{L} \sum_{i=m_{1}}^{m_{2}} n_{i}^{0} C_{ji} \pi_{j} - \frac{\left(X_{m}^{kine}\right)^{2}}{X_{m}^{0}} W_{m} = \sum_{i=m_{1}}^{m_{2}} n_{i}^{0} \left(g_{i} + \frac{X_{m}^{kine}}{X_{m}^{0}} (1 + W_{m}^{0}) + z_{i}^{0}\right) - X_{m}^{0} W_{m}^{0}$$

$$(2.46)$$

となり、得られた解を下記式に代入することで*zi*を求める。 気相について

$$z_i = \sum_{j=1}^{L} C_{ji} \pi_j - g_i - \ln P + \left(1 + \frac{X_1^{kine}}{X_1^0}\right) W_1 - \frac{X_1^{kine}}{X_1^0} (1 + W_1^0)$$
(2.47)

凝縮相を含む混合相について

$$z_i = \sum_{j=1}^{L} C_{ji} \pi_j - g_i + \left(1 + \frac{X_m^{kine}}{X_m^0}\right) W_m - \frac{X_m^{kine}}{X_m^0} (1 + W_m^0)$$
(2.48)

なお、この補正式は、X<sup>kine</sup>=0 とすると 2.2 節のモデルと等しくなるため、コード内では上記 補正式を用いて平衡論のみでの計算と部分混同モデルでの平衡計算を実施している。

## 3. コード説明

## 3.1 CHEMKEq コードの概要

CHEMKEq コードは、軽水炉や再処理工場などの原子力施設を対象とした汎用的な化学組成 評価コードである。Fortran 90形式で記述される本コードは、CSV (Comma Separated Values) 形式で記述される外部データベースを用い化学平衡論、反応速度論、または化学平衡論及び反 応速度論の部分混合モデルによって閉鎖セル内の化学組成を同定する (Fig. 3.1)。なお本コー ドによって計算される化学組成の確度は、外部データベースの質に大きく依存するものである。

外部データベースは、化学平衡論モデルで必要な元素及び化学種のギブズ自由エネルギー関 数を格納する熱力学データベース、反応に寄与する化学種の定義及び反応速度定数セットを有 する反応速度論データベース、部分混合モデル用にカスタマイズされた反応速度論データベー スの3種類である。それぞれの化学モデルの計算で使用される化学種や反応の配列は、計算開 始時に外部データベースを読み込んで構成する。そのため、データベースの差し替えが容易で 汎用性の高いコードとなっている。また外部データベースの読み込みでは、計算対象となる元 素を含む化学種のみを抜粋し化学種配列を構成するため、データベースの肥大化による計算コ スト増大を気にせず外部データベースを構築することができる。つまりユーザーは、1 つの外 部データベースに新しいデータを継続的に追加することが可能であり、最終的にはあらゆる元 素や条件に対応可能な1つの外部データが構築されることとなる。また、反応速度論データベ ースは、反応速度論モデルのみで定義される化学種は、考慮する反応に係る全ての 化学種が対象となるに対し、部分混合モデルでは遅い反応経路を通り得る化学種のみを選択す る。

外部データベース、入/出力データ、および CHEMKEq コード実行方法について、付録 A~C に詳述する。



Fig. 3.1 CHEMKEq コードの概要

#### 3.2 計算セルの概要

計算セルは、主に気相部(液相部も考慮可能)で構成される密閉系である。この気相部と液 相部は、それぞれ独自の体積を有しており、各化学種の濃度計算時にそれぞれ適した体積が用 いられる。例えば、CsI(g)、CsI(l)、CsI(s)は、気相部体積を用いて濃度が計算されるが、CsI(aq) は、液相部体積でその濃度が決定される。さらに、ユーザーが入力として与えた元素・化学種 量、各時間における温度・圧力情報を有する。入力点間の温度、圧力は、内部補間(線形・ス プライン・ステップ)により決定する。

#### 3.3 コード全体のフロー

化学平衡論と反応速度論に基づく部分混合モデルの時間進行法とそのフローチャートを Fig. 3.2、3.3 に示す。部分混合モデルでは、初期時間 to を除き、①時刻 tn での平衡論元素組成を入 力とした化学平衡計算、②時刻 tn から tn+1 の範囲において①で得られた平衡化学組成と速度論 化学種組成を初期組成とする反応速度論計算、③時刻 tn+1 での平衡論元素組成を入力とした化 学平衡計算、のプロセスを繰り返すこととなる。なお、③の計算における平衡論元素組成は、 速度論化学種の生成・消費された元素量を補正したものである。また、化学平衡論計算はユー ザーが指定した時間点でのみ計算が行われるのに対し、反応速度論計算はさらに細かな内部時 間を有する。この内部時間は、CVODE 内部で機械的に決定されており、ユーザーが指定した 許容誤差に収まる時間ステップの最大値である。

化学平衡論モデルにおける改良版 MPEC のフローチャートを Fig. 3.4 に示す。計算では、 SIMPLEX 法による初期化学種組成を推定、乱数による初期化学種組成を補正、ギブズ最小化 による平衡組成の決定を繰り返し、複数回(ntry\_exit)ギブズ自由エネルギーが変化しないこと を確認し、最終平衡組成を得ている。また、速度論モデル内の数値解法並びにその計算フロー は、ユーザーマニュアル<sup>®</sup>を参照のこと。なお、各種パラメータに関するデフォルト値及び入 力オプションによる変更方法は、付録 C の Table C.5 に記載する。



Fig. 3.2 部分混合モデルの時間進行法



Fig. 3.3 化学平衡論と反応速度論の混合モデルのフローチャート



Fig. 3.4 MPEC 部分のフローチャート

#### 4. 計算例

L.Cantrel 他(2003)の実施した PHEBUS 試験の速度論解析 <sup>9)</sup>を対象に、CHEMKEq コード の検証計算を行った。L.Cantrel 他(2003)の論文は、正/逆反応の反応速度セットに加えて、逆 反応の反応速度を推定する際に使用した平衡論データベースも公開しており、平衡論、速度論、 混合モデルをそれぞれ検証する上で非常によい対象である。

#### (1) 計算条件

本解析では、燃料から放出された高温 FP プルームが PHEBUS 試験装置を通過し低温 FP プルームとなった際の化学組成変化を評価した。解析の対象となる試験装置は、燃料の加熱部 位より下流に位置する水平温度勾配管であり、その中でも最上流の 1800 K から下流の 700 K の温度範囲である (Fig. 4.1)。FP プルームは、Cs-I-Te-Ag-In-Cd-H-O 系で構成されるとし、 水平温度勾配管入り口での初期組成を H<sub>2</sub>O(g) 5.02×10<sup>-3</sup>、H<sub>2</sub>(g) 7.53×10<sup>-5</sup>、Ag(g) 2.22×10<sup>-6</sup>、 In(g) 1.38×10<sup>-7</sup>、Cd(g) 2.38×10<sup>-7</sup>、I(g) 5.02×10<sup>-8</sup>、Cs(g) 7.53×10<sup>-7</sup>、Te(g) 1.63×10<sup>-7</sup> mol dm<sup>-3</sup> とした。 FP プルームの各試験装置部位での通過時間は、FP プルームの主成分である H<sub>2</sub>O(g) の体積流量および試験中の圧力 (1.9×10<sup>5</sup> Pa) より決定した。なお本解析では解析体系の簡略 化のため、FP プルーム移行中の気体化学種の凝縮は無視している。

上記に示した共通の境界条件を用いて、(a)化学平衡論モデルのみ、(b)反応速度論モデルのみ、 (c)化学平衡論及び反応速度論の部分混合モデルで解析を行った。それぞれ、(a)平衡論モデルで 使用する各化合物の熱力学データから成る平衡論データベースでは、H(g)、OH(g)、O(g)、O<sub>2</sub>(g)、 H<sub>2</sub>(g)、H<sub>2</sub>O(g)、I(g)、I<sub>2</sub>(g)、HI(g)、HOI(g)、Cs(g)、CsOH(g)、CsI(g)、Ag(g)、AgOH(g)、 AgI(g)、AgTe(g)、In(g)、InOH(g)、InO(g)、In<sub>2</sub>O(g)、InI(g)、InTe(g)、In<sub>2</sub>Te(g)、Cd(g)、CdOH(g)、 Cd(OH)<sub>2</sub>(g)、CdI(g)、CdI<sub>2</sub>(g)、CdTe(g)、Te(g)、Te<sub>2</sub>(g)、H<sub>2</sub>Te(g)、TeOH(g)、Te(OH)<sub>2</sub>(g)、TeI(g)、 TeI<sub>2</sub>(g)を対象としたギブズ自由エネルギーセットである。(b)速度論モデルでの解析では、Table 4.1 に示した反応に係る速度データベースを用いた。(c)平衡論及び速度論の混合モデルによる 解析では、(a)と(b)の解析で反応速度の影響が見られた化学種 InI (g)、AgI (g) 並びにそれら生 成反応の前駆体 InOH (g)、AgOH (g)、反応物 H (g)、O (g)、OH (g)を速度論化学種を除いたもので ある。

#### (2) 検証結果

(a) 化学平衡論モデル

平衡論モデルのみを用いた解析により得られた FP プルーム中のヨウ素化学種の組成変化を Fig. 4.2 に示す。積算滞留時間が約 0.2 s 以下の高温 1800 K においてヨウ素は、I (g)=InI(g)、 CsI(g)、HI(g)、AgI(g)の順に存在量が大きい。一方で、下流の低温域に移行(積算滞留時間の 増加)するにつれて、高温領域において主要成分であった I(g)、InI(g)、HI(g)は、CsI(g)に変 化した。AgI(g)については、全温度領域において存在量の有意な変化は見られなかった。 (b) 反応速度論モデル

反応速度論モデルのみを用いた解析により得られた FP プルーム中のヨウ素化学種の組成変 化を Fig. 4.3 に示す。積算滞留時間が約 0.2 s以下の高温 1800 Kにおいてヨウ素は、I(g)、CsI(g)、 InI(g) = HI(g) = AgI(g)の順に存在量が大きい。一方で、下流の低温域に移行(積算滞留時間の 増加)するにつれて、I(g)、HI(g)は減少し、CsI(g)、InI(g)は単調に増加した。また、AgI(g) は、1600 K の温度領域で一時的に存在量が増加した後に、徐々に分解した。

(c) 化学平衡論及び反応速度論の部分混合モデル

化学平衡論及び反応速度論の部分混合モデルの解析に先立ち、速度論系に含むべき化学種の 選定が必要となる。そこで、(a)化学平衡論モデルのみ及び(b)反応速度論モデルのみの結果を 比較した。

まず、積算滞留時間8sの最終組成に着目すると、それぞれモデルで得られた組成は、ほぼ 同じである。これは、下流での低温域700Kに至るまでに、十分に反応が進行し、平衡組成と 見なせる状態にあることを示している。一方で、積算滞留時間が小さい領域では、温度が高い にも関わらず平衡組成と動的な組成が異なる。積算滞留時間が約0.2s以下の高温1800Kでは、 速度論で考慮した場合、InI(g)生成がほとんど進んでおらず未反応のI(g)が多く存在すること を示している。またAgI(g)は、積算滞留時間が小さい領域で平衡組成から予測される量よりも 多く存在し、滞留時間が大きくなるにつれて平衡組成に近づいている。これは、AgI(g)の生成 反応に対し、その分解反応が遅いためだと推測される。

以上より、本部分混合モデルの検証計算では、反応速度の影響が見られた InI(g)、AgI(g)並 びにそれら生成反応の前駆体 InOH(g)、AgOH(g)、反応物 H (g)、O(g)、OH(g)を速度論化学種 の候補とした。なお、その他の化学種は、全て平衡計算によってその化学組成が決定される。 解析で得られた結果を Fig. 4.4 の右図に示す。部分混合モデルでは、反応速度論モデルのみに 基づく解析と比較すると、InI(g)および AgI(g)の生成/消失の動的な変化がよく再現できている ことがわかる。また、平衡論化学種として設定した HI(g)や CsI(g)、I(g)の化学種は、化学平衡 論モデルの結果と類似した傾向を示した。

1A	$[H_2(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$2[H(g)]+[H_2O(g)]$
1B	$[I_2(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$2[I(g)]+[H_2O(g)]$
1C	$[HI(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[H(g)]+[I(g)]+[H_2O(g)]$
1D	$[CsI(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[C_{s}(g)]+[I(g)]+[H_{2}O(g)]$
1E	$[AgI(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[Ag(g)]+[I(g)]+[H_2O(g)]$
$1\mathrm{F}$	$[InI(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[In(g)]+[I(g)]+[H_2O(g)]$
1G	$[CdI(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[Cd(g)]+[I(g)]+[H_2O(g)]$
$1\mathrm{H}$	$[TeI(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[Te(g)]+[I(g)]+[H_2O(g)]$
$2\mathrm{G}$	$[CdI_2(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[CdI(g)]+[I(g)]+[H_2O(g)]$
$2\mathrm{H}$	$[TeI_2(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[TeI(g)]+[I(g)]+[H_2O(g)]$
4B	$[I(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	[HOI(g)]+[H(g)]
4D	$[Cs(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[C_{sOH}(g)]+[H(g)]$
4E	$[Ag(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	[AgOH(g)]+[H(g)]
$4\mathrm{F}$	$[In(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	[InOH(g)]+[H(g)]
4G	$[Cd(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	[CdOH(g)]+[H(g)]
$4\mathrm{H}$	$[Te(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	[TeOH(g)]+[H(g)]
$5\mathrm{G}$	$[CdOH(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[Cd(OH)_2(g)]+[H(g)]$
$5\mathrm{H}$	$[TeOH(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[Te(OH)_2(g)]+[H(g)]$
6B	$[I(g)]+[H_2(g)]$	$\Leftrightarrow$	[HI(g)]+[H(g)]
7	$2[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[H(g)]+[OH(g)]+[H_2O(g)]$
8	2[OH(g)]	$\Leftrightarrow$	$[O_2(g)]+[H_2(g)]$
9	2[OH(g)]	$\Leftrightarrow$	$[O(g)]+[H_2O(g)]$
10B	$[I_2(g)]$ + $[H(g)]$	$\Leftrightarrow$	[I(g)]+[HI(g)]
10D	[CsI(g)]+[H(g)]	$\Leftrightarrow$	$[C_{S}(g)]+[HI(g)]$
10E	[AgI(g)]+[H(g)]	$\Leftrightarrow$	[Ag(g)]+[HI(g)]
10F	[InI(g)]+[H(g)]	$\Leftrightarrow$	[In(g)]+[HI(g)]
10G	[CdI(g)]+[H(g)]	$\Leftrightarrow$	[Cd(g)]+[HI(g)]
10H	[TeI(g)]+[H(g)]	$\Leftrightarrow$	[Te(g)]+[HI(g)]

Table 4.1 検証解析で考慮した反応セット(1/2)

11B	[HOI(g)]+[HI(g)]	$\Leftrightarrow$	$[I_2(g)]+[H_2O(g)]$
11D	[CsOH(g)]+[HI(g)]	$\Leftrightarrow$	$[CsI(g)]+[H_2O(g)]$
11E	[AgOH(g)]+[HI(g)]	$\Leftrightarrow$	$[AgI(g)]+[H_2O(g)]$
11F	[InOH(g)]+[HI(g)]	$\Leftrightarrow$	$[InI(g)]+[H_2O(g)]$
11G	[CdOH(g)]+[HI(g)]	$\Leftrightarrow$	$[CdI(g)]+[H_2O(g)]$
11H	[TeOH(g)]+[HI(g)]	$\Leftrightarrow$	$[TeI(g)]+[H_2O(g)]$
12	$[In(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[InO(g)]+[H_2(g)]$
13	$[InO(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[In(g)]+[O(g)]+[H_2O(g)]$
14	$[InO(g)]+[In(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[In_2O(g)]+[H_2O(g)]$
15	$[T_{e}(g)]+[T_{e}(g)]+[H_{2}O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[Te_2(g)]+[H_2O(g)]$
16	$[H_2(g)]+[T_e(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[H_2Te(g)]+[H_2O(g)]$
17	$[Ag(g)]+[Te(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[AgTe(g)]+[H_2O(g)]$
18	$[Cd(g)]+[Te(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[CdTe(g)]+[H_2O(g)]$
19	$[In(g)]+[Te(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[InTe(g)]+[H_2O(g)]$
20	$[In(g)]+[InTe(g)]+[H_2O(g)]$	$\Leftrightarrow$	$[In_2Te(g)]+[H_2O(g)]$

Table 4.1 検証解析で考慮した反応セット(2/2)



Fig. 4.1 FP プルームの温度履歴



Fig. 4.2 化学平衡論モデルによる気体状ヨウ素の化学種変化



Fig. 4.3 反応速度論モデルによる気体状ヨウ素の化学種変化



Fig. 4.4 部分混合モデルによる気体状ヨウ素の化学種変化

#### 5. まとめ

原子力施設事故時における、前駆平衡過程に基づく化学平衡論及び反応速度論の部分混合モ デルによる化学組成評価コード CHEMKEq を開発した。本報は、CHEMKEq コードのモデル、 解法、コードの構成とその計算例についてまとめた使用手引書とした。原子力施設事故時にお ける核分裂核種の化学組成については、未解明の点が多く、実験や理論解析による検証を含め たデータベース構築が必要となる。今後は、データベースの検証・構築に加えて、原子力施設 の安全性評価に向けて核分裂核種に係る移行挙動解析コードとの練成を行っていく予定である。

#### 謝辞

本報は、原子力規制庁による平成 29 年度受託事業「シビアアクシデント時ソースターム評価技術高度化事業」における成果の一部である。また、CHEMKEq コードの開発にあたり多大なるご指導を頂いた日本原子力研究開発機構 安全研究センター シビアアクシデント評価研究 グループの城戸健太朗氏と石川淳氏に心から謝意を表する。

#### 参考文献

- 1) 岡野 靖,山口 彰,"ナトリウム-水素-酸素-二相系 科学反応平衡計算プログラム BISHOP 利用マニュアル", JNC TN9520 2001-002, (2001), 47p.
- M. Uchida and H. Saito, "HORN; A Computer code to analyze the gas-phase transport of fission products in reactor cooling system under severe accidents", JAERI-M 86-158, (1986), 58p.
- N. E. Bixler, "VICTORIA 2.0: A Mechanistic Model for Radionuclide Behavior in a Nuclear Reactor Coolant System Under Severe Accident Conditions", NUREG/CR-6131, SAND93-2301, (1998).
- 4) L. Cantrel, F. Louis and F. Cousin, "Advances in mechanistic understanding of iodine behavior in PHEBUS-FP test with the help of *ab initio* calculations", ANN. NUCL. ENERGY, 61, pp.170-178, (2013).
- 5) A.C. Gregoire, Y. Delicat, C. Tornabene, F. Cousin, L. Gasnot, N. Lamoureux and L. Cantrel, "Study of the iodine kinetics in thermal conditions of a RCS in nuclear severe accident", ANN. NUCL. ENERGY, 101, pp.69-82, (2017).
- 6) 内田 正明, "自由エネルギー最小化法による多相化学平衡計算コード MPEC", JAERI-M 84-143, (1984), 24p.
- 7) A. M. M. Leal, M. J. Blunt and T. C. LaForce, "A chemical kinetics algorithm for geochemical modelling", Applied Geochemistry, 55, pp.46-61, (2015).

- 8) A. C. Hindmarsh, P. N. Brown, K. E. Grant, S. L. Lee, R. Serban, D. E. Shumaker and C. S. Woodward, "SUNDIALS: suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers." ACM Trans. Math. Softw., 31, 3, pp.363-396 (http://computation.llnl.gov/projects /sundials/cvode), (2005).
- 9) L. Cantrel and E. Krausmann, "Reaction Kinetics of a Fission-Product Mixture in a Steam-Hydrogen Carrier Gas in the PHEBUS Primary Circuit", NUCLEAR TECHNOLOGY VOL., 144, 1, pp.1-15, (2003).

## 付録 A 外部データベース

CHMEKEq コードは、3.1 節に示すように各計算モデルに対応した外部データベースにより それら計算を実行する。化学平衡論モデルでは熱力学データベースを、反応速度論モデルを行 う場合は反応速度論データベースを、部分混合モデルを用いる場合は熱力学データベースと混 合論モデル用反応速度論データベースをそれぞれ CSV 形式で作成する必要がある。以降では、 それぞれのデータベースの作成方法を記載する。

なおデータベースにおける一般記法として、ファイル名やパス名には全角文字を使用しない ものとする。また、FORTRAN 90の記法と同様に入力およびデータベース内では、"!" 以降の 指定文字はコメントとなり無視される。

#### A.1 熱力学データベース

熱力学データベースには、化学種ブロック、物性値ブロック、ギブズ関数ブロックで構成される(Table A.1、Fig. A.1)。各データは、化学種ブロック、物性値ブロック、ギブズ関数ブロックの順に左から詰めて定義していく。

化学種ブロックは、化学種名とその物理状態からなる。化学種名は、IUPACの規則に従って 記述するものとする。なお CHEMKEq コードにおける配位子の記法は "(xxx)n" として記述 するものに対応しており、それ以上の複雑な " $[xx(xxx)n]m"、 [x{xx(xxx)n}m]1"、$ 

"[x{xx[xxx(xx)n]m}l]o"は使用できない。また、水和物は最後に"\_"を付加して "Ba(OH)2\_8H2O"のように指定する。各化学種の物理状態は、気体状(g)、固体状 (s)、液体 状(l)、凝縮物(固体/液体の混合物) (c)、構造物表面への収着状態(m)、溶存状態(aq)から設定 する。

物性値ブロックでは、移行挙動計算時に必要と考えられる物性値を設定する。設定する物性 値は、化学種の物理状態によって異なる。気体状態を設定する場合、気体の Lennard-Jones (L-J)パラメータを指定する。液体状、固体状及び凝縮物の場合は、密度を設定する。溶存 状態の化学種は、拡散係数を定義する。ここで、物性値(L-Jパラメータ、密度)は、FP移行 挙動コードとの練成を見越した項目であり、本化学計算には全く影響しないものである。

ギブズ関数ブロックでは、関数形とその関数を特徴づける係数を設定する。現 CHEMKEq コードでは、温度に関する3次もしくは2次多項式を選択可能となっている。新たなギブズ関 数形の追加は、ソースを一部修正することにより対応可能である。主な変更点は、 thermodynamics\_db.f90のcalc\_standard\_chemical\_potential\_func 関数での関数形の定義と 熱力学データベースの読み込み方法の変更である。(現 CHEMKEq コードで使用可能な3次ま たは2次の多項式は、変曲点を持つため広範囲の温度領域のギブズ自由エネルギーを定義する 関数として好ましくない。これは、参考とした旧 MPEC コードの熱力学データベース形式に 準じたためである。その他最新データベース形式と同様に変曲点を持たない指数関数等でデー タベースへの変更が望まれる。)

化学種ブロック	物性値ブロック	ギブズ関数ブロック
[化学種名], [物理状態]	[物性値 1],,[物性値 n]	[関数形], [係数 1],,[係数 m]
<ul> <li>【化学種名】、【物理状態】の順に 左詰めで定義(CSV形式)</li> </ul>	<ul> <li>化学種ブロックに続き、[物性値 n]を 左詰めで定義(CSV 形式)</li> </ul>	✓ 物性値ブロックに続き、[関数形]、[係数]の順に左詰めで定義(CSV形式)
[化学種名]: IUPAC 規則に従い記入	<ul> <li>化学種ブロックの[物理状態]により 定義データ数nが異なる。</li> </ul>	✔ 選択する[関数形]により続く[係数]の数 m が異なる。
[物理状態]:以下より記号を選択		[関数形]:以下より記号を選択
• g:気体状	[物性値 n]:全て正の実数で定義	• F2D : G $(J/mol) = a + b*T(K) + c*T(K)^2$
• s:固体状	a) [物理状態]= "g"の場合	• F3D : G (J/mol) = $a + b*T(K) + c*T(K)^2 + d*T(K)^3$
<ul> <li>1:液体状</li> </ul>	• $n=1: L-J \land \not \supset \land - \not > \sigma(\hat{A})$	<ul> <li>ソースの修正により追加可能</li> </ul>
• c: 疑縮物	• $n=2: L-J \land \not \supset \not \land - \not \land E/Kb$ (K)	[係数 m]:全て実数で定義
<ul> <li>m:構造物への収着状態</li> </ul>	b) [物理状態]= "s, l, c, m"の場合	a)[関数形]= "F2D"の場合
• aq:溶存状態	• n=1:密度 (kg/m <sup>3</sup> )	<ul> <li>m=1:0 次の係数 a</li> </ul>
	c) [物理状態]= "aq"の場合	<ul> <li>m=2:1 次の係数 b</li> </ul>
	<ul> <li>n=1: 批散係数 (m/s)</li> </ul>	<ul> <li>m=3:2次の係数 c</li> </ul>
		b)[関数形]= "F3D"の場合
	注)本物性値は、FP 移行挙動計算に向け	<ul> <li>m=1:0 次の係数 a</li> </ul>
	たものであり、化学モデルの計算結果に	<ul> <li>m=2:1 次の係数 b</li> </ul>
	は影響しない。	<ul> <li>m=3:2 次の係数 c</li> </ul>
_		<ul> <li>m=4:2 次の係数 d</li> </ul>

ب !========TDB SAMPLE ===========================
لم ! Function F2D = A + B*T + C*T^2 ب ! Function F3D = A + B*T + C*T^2 +D*T^3
<pre>1</pre>
Iname, state, density, Function, A, B, C, D, BaH2, s, 4.21E+03, F3D, -1.83E+05, -2.35E+01, -6.52E-02, 1.34E-05, BaMo04, s, 4.65E+03, F3D, -1.47E+06, -1.79E+02, -7.79E-02, 4.83E-06, [E0F]

Figure A.1 熱力学データベースの例

## A.2 反応速度論データベース

反応速度論データベースは、ファイルの上から順に化学種定義ブロックと反応定義ブロック で構成される。

化学種定義ブロックでは、熱力学データベースを同様の記法を用い化学種ブロック、物性値 ブロックの各種パラメータを左詰めで定義する(Table A.2、Fig. A.2(a))。定義すべき化学種 は、化学種定義ブロックに続く反応定義ブロックで記載する反応に係る全ての化学種である。

反応定義ブロックでは、速度定数に係る関数形、その関数を特徴づける係数、反応が適応される温度範囲、反応熱を設定する(Table A.3、Fig. A.2(b))。現 CHEMKEq コードは、修正アレーニウス式のみ選択可能である。速度関数形もソースの修正により容易に追加可能である。 また選択された速度式に応じて、各係数を左から順に詰めて内容を指定していく。

#### A.3 混合論モデル用反応速度論データベース

混合論モデル用の反応速度論データベースは、A.2節に示した通常の速度論データと比べて、 化学種定義ブロックで定義対象となる化学種のみが異なる。速度論モデルを用いた解析では、 反応定義ブロックに記載する反応に係る全ての化学種を定義するのに対し、混合論用の反応速 度論データベースでは反応定義ブロックに記載する反応の内、反応速度の影響を受け得る化学 種のみを定義する。ただし、反応に係るそれ以外の化学種を平衡論化学種として熱力学データ ベースへの登録が必要となる。ここで、平衡論データベースと反応速度論データベースで化学 種が二重に定義された場合、その化学種は速度論化学種として扱われる。

化学種ブロック	物性値ブロック
[化学種名], [物理状態]	[物性値 1],,[物性値 n]
✓ [化学種名]、[物理状態]の順に左詰めで定義(CSV形式)	✔ 化学種ブロックに続き、[物性値 n]を左詰めで定義(CSV 形式)
<ul> <li>         ・</li></ul>	✔ 化学種ブロックの[物理状態]により定義データ数 n が異なる。
★ 部分混合モデル用の反応速度論データベースでは、以降の反応定	[物性値 n]:全て正の実数で定義
義ブロックに記載する反応の内、反応速度の影響を受け得る化学	a) [物理状態]= "g"の場合
種のみを定義。ただし、反応に係るそれ以外の化学種を平衡論化	• $n=1: L-J \land \forall \land \neg \land \sigma (A)$
学種として熱力学データベースへの登録が必要	• $n=2: L-J \land \neg \neg \land - \land E/Kb (K)$
	b) [物理状態]= "s, l, c, m"の場合
[化学種名]:IUPAC 規則に従い記入	• n=1:密度 (kg/m <sup>3</sup> )
[物理状態]:以下より記号を選択	c) [物理状態]= "aq"の場合
<ul> <li>g:気体状</li> </ul>	• n=1: 拡散係数 (m/s)
• s:固体状	
<ul> <li>1:液体状</li> </ul>	注)本物性値は、FP 移行挙動計算に向けたものであり、化学モデル
• c:	の計算結果には影響しない。
<ul> <li>m:構造物への収着状態</li> </ul>	
<ul> <li>aq:溶存状態</li> </ul>	

反応定義ブロック
[反応番号], [反応物], [生成物], [関数形], [係数 1],, [係数 m], [適応温度下限], [適応温度上限], [反応熱]
✔ [反応番号],[反応物],[生成物],[関数形],[関数形],[適応温度下限],[適応温度上限],[反応熱]を1行に定義(CSV 形式) ✔ [係数 m]は、 [関数形]によって異なる。
[反応番号]:数字と文字列の組み合わせで定義
[反応物], [生成物]:化学種ブロックで定義した化学種名を"[ ]"で括り、反応の量論係数をその前に記載例) aA(g) + bB(g) →cC(s) + dD(g)の場合: a[A(g)]+b[B(g)], c[C(s)]+d[D(g)]
注 1) 「 の前後及び' 」 の前にはスペースを入れないこと。
注 2) 1 反応内で同一の化学種を二重定義しないこと。例)〇:2[CsOH]、×:[CsOH]+[CsOH]
[関数形]:以下より記号を選択
• f1 : k (mol/dm <sup>3</sup> /s) = $A^*T^{(n)*}exp(-E/RT)$
・ ソースの修正により追加可能
[係数 m]:全て実数で定義
a)[関数形]= "f1"の場合
<ul> <li>m=1:頻度因子A((dm<sup>3</sup>/mol)<sup>x</sup> /s)x = (反応の次数) - 1</li> </ul>
• m=2:係数 n (一)
<ul> <li>m=3:活性化エネルギー (J/mol)</li> </ul>
[適応温度下限], [適応温度上限] : 定義した反応の適応温度(K)の下限と上限を正の実数で定義
[反応熱]:定義した反応の反応熱(kJ/mol)で定義
注)本反応熱は、FP 移行挙動計算に向けたものであり、化学モデルの計算結果には影響しない。

Table A.3 速度論データベースの反応定義ブロックの記法

(a)			
,J !name, I, I2, HI, H, HOI, CsI, Cs, AgI, Ag, InI, In, !name, BaH2, !J	Gaseous state, g, g, g, g, g, g, g, g, g, condens state, d	s species σ(A), 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10	e/kb(k), J 50, J

(b)

Figure A.2 速度論データベースの(a)化学種定義ブロックと(b)反応定義ブロックの例(一部)

## A.4 外部データベースの縮約と登録化学種の取り扱い

3.1 節に示した通り CHEMKEq コードでは、計算コストの削減を目的としたデータベースの 縮約が行われる。縮約では、入力データで指定する解析の対象元素(Table C.3 の Target\_Elem) でのみ構成される化学種を外部データベースより抽出している。

また混合モデルでは、2 つの外部データベースを用いるため、データベースの縮約とその登録化学種の取り扱いが複雑となる。以下でその取扱い方法を示す。

最初に、入力データファイル(C.1節)を読み込み、"Target\_Elem"を元素ベクトルb<sub>e</sub>に登録する。次に、反応速度論データベース(A.2節)に記載されている化学種より、"Target\_Elem" でのみ構成される化学種を速度論化学種n<sub>k</sub>として登録する。続いて熱力学データベース(A.1 節)を同様に読んで平衡論化学種n<sub>e</sub>として登録する。なお、熱力学データベースと反応速度論 データベースで重複して設定されている化学種がある場合は、速度論化学種として扱う。さら に、反応速度論データベースで定義される反応の内、上記縮約で抽出されたn<sub>k</sub>とn<sub>e</sub>以外の化学 種を含む場合は、無視される。

また、化学平衡計算において考慮する元素  $[b_e]_i$ がすべて速度論化学種に移行した場合、即ち、 元素  $[b_e]_i$ を含む平衡論化学種 $n_e$ が存在しない場合(モル数が0の場合)、その元素およびその 元素を含む化学種を除外して平衡計算を行っている。

## 付録 B 使用方法

## B.1 システム要件

CHEMKEq コードは、開発言語として FORTRAN 90、2003 を用い、コンパイラ Intel Visual Fortran Composer XE 2013 環境で開発した。開発においては、インテル®数値計算ライブラ リ及び LLNL (Lawrence Livemore National Laboratory) で公開されているライブラリ CVODE<sup>3)</sup>を利用した。コンパイル時には Table B.1 に示す CVODE のライブラリ・ファイル (\*.lib)をリンクする必要がある。また、実行時には CVODE のダイナミック・リンク・ライブ ラリ・ファイル(\*.dll)が必要である。CHEMKEq は Microsoft Windows 7 以上の OS がインス トールされている PC で実行可能である。

CVODE のライブラリ・ファイル 3)			
	sundials_cvode.lib		
コンパイル時にリンク	sundials_fcvode.lib		
ユンバイル时(こりンク	sundials_fnvecserial.lib		
	sundials_nvecserial.lib		
	sundials_cvode.dll		
実行時に必要	sundials_fnvecserial.dll		
	sundials_nvecserial.dll		

Table B.1 使用ライブラリ

## B.2 コードの実行

CHEMKEq コードを実行する前準備として、下記を行う。

- Table B.1 で示した CVODE の\*.dll を CHEMKEq.exe と同じフォルダに置く、もしくは、\*.dll のあるフォルダにパスを通す。
- (2) 外部データベースを入力データと同一フォルダー内に格納する、または、入力ファイル にて定義する外部データベース名の項目にパスを通す。

例:Thermodynamic\_DB=D:\\$TDB\_Cantrel2003.csv

前準備が整った後、コマンドプロンプトで以下のコマンドを入力して実行する。

## CHEMKEq.exe [入力ファイル名]

## 付録 C 入力/出力データファイル

## C.1 入力データファイル

入力データには、熱水力条件の履歴、セル体系、使用する化学モデル、外部データベースフ アイル名、対象元素、初期化学種・元素組成、解析時間、計算パラメータを指定する。各条件 を設定する際は、指定内容を表すキーワードとキーワードに対応する値を"キーワード = 値" の形式で指定する。なお、入力データへの記載順序は問わない。

入力データファイル作成における一般記法として、ファイル名やパス名には全角文字を使用 しないものとする。また、FORTRAN 90の記法と同様に入力およびデータベース内では、"!" 以降の指定文字はコメントとなり無視される。一行に入りきらない場合は & を行末に配置し て次の行へ継続することが可能である。

(1) 熱水力条件データ

熱水力データについては、評価時刻に対応した温度、圧力、及び評価時刻間の補完方法を Table C.1 に示す書式で指定する。ここで、t—t+ $\Delta$ t 秒間の温度と圧力は、t と t+ $\Delta$ t 秒でのそ れぞれの入力値(もしくは補間された値)の平均値が化学モデルに適応される。

キーワード	値の内容 [単位]	値の型		備考
E	熱流動データの評価時刻 [s]	エの実粉	•	カンマ区切りで指定
Eval_11me	例) Eval_Time = 0, 1, 50	正の夫奴	•	2 データ以上指定
	与休の泪座 [12]		•	定義した評価時刻の数の温
Gas_T		正の実数		度をカンマ区切りで指定
	例 Gas_1 - 296, 512, 216.5		•	2 データ以上指定
	压力 [Pa]		•	定義した評価時刻の数の温
Pressure	例) Pressure = 1.0e+5, 1.2e+5, &	正の実数		度をカンマ区切りで指定
	8.0e+4		•	2 データ以上指定
	評価時刻間の補完方法 [—]			
Time_Inter polation	1:線形補完			
	2:スプライン補完	整数		
	3:階段補完			
	例) Time_Interpolation = 1			

Table C.1 熱水力条件データ(必須項目)

(2) セル体系データ

セルデータについては、フェーズ、体積等を Table C.2 に示す書式で指定する。これらパラ メータは、各化学種のモル濃度を計算する際に使用される。例えば、CsI(g)、CsI(l)、CsI(s)は、 気相部体積を用いて濃度が計算されるが、CsI(aq)は、液相部体積でその濃度が決定される。

キーワード	値の内容 [単位]	値の型	備考
	セルを構成する相 [—]		
	1:気相部のみ		
Cell_Phase	2:液相部のみ	整数	
	3:気相部+液相部		
	例) Cell_Phase = 3		
Call Valaria a	気体の体積 [m <sup>3</sup> ]	正の実粉	
Cell_volume_g	例) Gas_T = 298, 312, 218.5	正の美数	
Cell_Volume_aq	液相の体積 [m <sup>3</sup> ]	エの字粉	
	例) Cell_Volume_aq = 1	正の夫剱	

Table C.2 セル体系データ(必須項目)

(3) 化学データ

化学データについては、対象元素、初期化学種・元素組成、化学モデル、外部データベースファイル名、速度論計算に係る必須パラメータを Table C.3~C.5 に示す書式で指定する。なお、 速度論計算に係る必須パラメータは、速度論計算を行う場合(Chemical\_Eval\_Method = 2 or 3) にのみ必要である。

Table C.3 化学データ(必須項目)

キーワード	値の内容 [単位]	値の型	備考
Target_Elem	解析対象とする元素[—] 例) Target_Elem = I, Cs, H, O	文字列	<ul> <li>カンマ区切りで列挙</li> <li>指定した元素で構成され る化学種のみが外部デー タベースより抽出</li> <li>Initial_Spec/Elem に設 定した元素は必ず含むこ と。</li> </ul>

Initial_Spec/El em	初期のモル組成 [mol] 例) Initial_Spec/Elem = & CsI(c) 100, H2O(g) 1000,B(g) 3	正の実数	•	カンマ区切りでモル数を 指定。化学種及び元素の 末尾に(g)気体、(l)液体、 (s)固体、(c)凝縮相(固体/ 液体の混合物)、(aq)溶存、 (m)構造物表面のいずれ かを付加する。 指定した元素及び化学種 は熱力学データベース或 いは速度論データベース いずれかに定義されてい なければならない。
Radiation_g	放射線量 [Gy/h] 例) Radiation g = 300	正の実数	•	(モデル未実装のため、 計算に影響しない。)

# Table C.4 化学データの指定方法(必須項目)

キーワード	値の内容 [単位]	値の型	備考
Chemical_Eval _Method	使用する化学モデル [] 1: 化学平衡論モデル 2: 反応速度論モデル 3: 部分混合モデル 例) Chemical_Eval_Method = 3	整数	
Thermodynami c_DB	熱力学データベースのファイル 名 [—] 例) Thermodynamic_DB = & ThermoDB_V1.csv	文字列	・ Chemical_Eval_Method =1 or 3 の場合に指定
Kinetic_DB	反応速度論データベース名 [—] 例) Kinetic_DB = & KineticDB_V1.csv	文字列	・ Chemical_Eval_Method = 2 の場合に指定
Kinetic_Mixed_ DB	部分混合モデル用反応速度論デ ータベース名 [—] 例) Kinetic_Mixed_DB = & Mix_KineticDB_V1.csv	文字列	<ul> <li>Chemical_Eval_Method</li> <li>= 3 の場合に指定</li> </ul>

キーワード	値の内容 [単位]	値の型	備考
	基本的な微分方法 [—]		
СУД МЕТН	1:Adams (nonstiff)	<sub>東文</sub> 米	• 来早~~ 也宁
	2:BDF (stiff)	定奴	「留方く旧足
	例) CVD_METH = 2		
	非線形反復方法 [—]		
CVD ITMETH	1:関数	<b>東</b> 女 米ケ	来里云把宁
	2:ニュートン法	金剱	• 留方で拍足
	例) CVD_ITMETH = 2		
CVD DTOI	相対許容誤差 [—]	エの実粉	
CVD_KIOL	例) CVD_RTOL = 1.0d-4	正り夫奴	
	絶対許容誤差 [—]	エの宇粉	
CVD_AIOL	例) CVD_ATOL = 1.0d-10	正の夫剱	
	次タイムステップのソルバー		
	の戻り値 [—]		
CVD_ITASK	1:指定された出力時刻	整数	<ul> <li>番号で指定</li> </ul>
	2:計算が成功した各時刻		
	例) CVD_ITASK = 1		

Table C.5 速度論計算データの指定方法(必須項目)

(4) 時刻の指定

時刻データについては、計算終了時刻、計算タイムステップ、結果出力タイムステップを Table C.6 に示す書式で指定する。

Table C.6 時刻データの指定方法(必須項目)

キーワード	値の内容 [単位]	値の型	備考
Cole End Time	計算終了時刻 [s]	正の実粉	
Calc_End_Time	例) Calc_End_Time = 100	正の夫奴	
Calc_Time_Step	計算タイムステップ [s]	正の実粉	
	例) Calc_Time_Step = 0.1	正の夫奴	
Quitaut Time Ston	結果出力タイムステップ [s]	エの実粉	
Output_11me_Step	例) Output_Time_Step = 10	正の夫奴	

(5) 計算パラメータ

① 化学平衡計算に関するパラメータ

化学平衡論モデルおよび部分混合モデルを用いる場合(Chemical\_Eval\_Method = 1 or 3)、 化学平衡計算の各種パラメータを Table C.7 に示す書式で入力ファイル内に定義することで、 デフォルト値から変更することが可能である。Table C.8 に示した詳細なパラメータは、別フ ァイル "mpec.prop"を作成し、Fig. C.1 に示すネームリスト形式で記述することによって指 定可能である。

キーワード	値の内容 [単位]	値の型	備考
	MPEC の初期推定における繰り		
MPEC_Guess_Itr	返し計算の最大回数 [—]	整数	• デフォルト:10000
	例) MPEC_Guess_Itr = 10000		
	MPEC の繰り返し計算の最大回		
MPEC_Itr	数 [—]	整数	• デフォルト:1000
	例) MPEC_Itr = 1000		
	全ギブズ自由エネルギーの収束		
MPEC_Gtot_Thr	判定值 [—]	正の実数	<ul> <li>デフォルト: 10<sup>-21</sup></li> </ul>
	例) MPEC_Gtot_Thr = 1.0e-12		

Table C.7 化学平衡計算に関するパラメータ(オプション)

Table C.8 化学平衡計算に関する詳細なパラメータ(オプション)

キーワード	値の内容 [単位]	値の型	備考
a_thr	化学量論係数が 0 であるか否か を判定するための閾値 例) a_thr = 1.0d-6	正の実数	<ul> <li>デフォルト:10<sup>-6</sup></li> <li>0と判定された量論 係数は計算から除 外</li> </ul>
b_thr	各元素のモル数が 0 であるか否 かを判定するための閾値 例) a_thr = 1.0d-12	正の実数	<ul> <li>デフォルト: 10<sup>-12</sup></li> </ul>
x_thr	各化学種のモル数が 0 であるか 否かを判定するための閾値 例) x_thr = 1.0d-12	正の実数	<ul> <li>・ デフォルト: 10<sup>−23</sup></li> </ul>

bphase_thr	各相に含まれる各元素の総モル 数が 0 であるか否かを判定する ための閾値 例) bphase_thr = 1.0d-10	正の実数	•	デフォルト:10 <sup>-23</sup> 全ての元素の総モ ル数が 0 と判定さ れると、該当の相は 計算から除外
dz_thr	z <sub>i</sub> の最大ステップ幅 例) dz_thr = 0.30103	正の実数	•	デフォルト: 0.30103 (=log(2.0))
gtot_thr	ギブズ自由エネルギーの収束判 定閾値 例) gtot_thr = 1.0d-12	正の実数	•	デフォルト:10 <sup>-21</sup>
mpec_iter	<ul> <li>MPEC の非線形方程式を解くための、繰り返し計算における最大回数</li> <li>例) mpec_iter = 1000</li> </ul>	正の整数	•	デフォルト:1000
x_shift	x <sub>i</sub> の初期に加算する微小なモル 数 例) x_shift = 1.0d-6	正の実数	•	デフォルト:10⁻6
guess_thr	初期推定処理における収束閾値 例) guess_thr = 1.0d-9	正の実数	•	デフォルト:10 <sup>-21</sup>
guess_iter	初期推定処理の繰り返し計算に おける最大回数 例) guess_iter = 10000	正の整数	•	デフォルト:10000
simplex_thr	Simplex 法において、テーブル内 の要素が 0 であるか否かを判定 するための閾値 例) simplex_thr = 1.0d-19	正の実数	•	デフォルト:10⁻¹²
ntry_max	最小なギブズ自由エネルギーを 探索するための、繰り返し計算に おける最大回数 例) ntry_max = 50000	正の整数	•	デフォルト:1000
ntry_exit	ギブズ自由エネルギーが連続し て変化しない回数 例) ntry_exit = 64	正の整数	•	デフォルト:4 最小なギブズ自由 エネルギーを得た ことを判定するた めに使用

&mpec\_dat

a_thr	= 1.0d-6
b_thr	= 1.0d-12
x_thr	= 1.0d-23
bphase_thr	= 1.0d-23
gtot_thr	= 1.0d-21
dz_thr	= 0.30103
mpec_iter	= 1000
x_shift	= 1.0d-6
guess_thr	= 1.0d-21
guess_iter	= 1000
simplex_thr	• = 1.0d-12
ntry_max	= 1000
ntry_exit	= 4

Figure C.1 化学平衡計算に関する詳細なパラメータの設定ファイル mpec.prop の例 (オプション)

② 速度論計算に関するパラメータ

/

速度論計算を行う場合(Chemical\_Eval\_Method = 2 or 3 を指定した場合)、CVODE ライブ ラリのパラメータを Table C.9 に示す書式で入力ファイル内に定義することでデフォルト値か ら変更できる。各パラメータに関する詳細は CVODE<sup>3)</sup>のマニュアルを参照のこと。

キーワード	値の内容 [単位]	値の型	備考
	LMM (Linear Multistep		• デフォルト:
CVD_MAX_ORD	Method)最大オーダー [—]	整数	5 (BDF)
	例) CVD_MAX_ORD = 5		12 (Adams)
	出力時刻までの最大ステップ数		
CVD_MAX_NSTEPS	[—]	整数	<ul> <li>デフォルト:500</li> </ul>
	例) CVD_MAX_NSTEPS = 500		

Table C.9 速度論計算データの指定方法(オプション)

OVD MAY EDDEAL	エラーテストの最大回数 [—]	aby 米4-		
UVD_MAA_ERRFAIL	例) CVD_MAX_ERRFAIL = 7	登剱	•	クノオルト:1
	非線形イテレーションの最大数			
CVD_MAX_NITERS	[—]	整数	•	デフォルト:3
	例) CVD_MAX_NITERS = 3			
CVD MAY CONVEAL	収束エラー最大回数 [—]			
UVD_MAA_CONVFAI	例) CVD_MAX_CONVFAIL=&	整数	•	デフォルト:10
L	10			
	各タイムステップの警告最大数			
CVD_HNIL_WARNS	[—]	整数	•	デフォルト:10
	例) CVD_HNIL_WARNS = 10			
CVD CTAD LIM	安定性極限のフラグ []			デフィールト・0
UVD_STAD_LIM	例) CVD_STAB_LIM = 0	歪奴		/ / // / . 0
CVD INIT STED	最初のステップサイズ [—]	敷粉		デフェルト・推測
CVD_INII_SIEP	例) CVD_INIT_STEP = 0		•	
OVD MAY CTED	最大タイムステップ [—] 実数			デフィレン・の
UVD_MAA_51EP	例) CVD_MAX_STEP = 0	夫级		//*// • • • •
OVD MIN CTED	最小タイムステップ [] ロンギ			デフィレン・00
CVD_MIN_STEP	例) CVD_MIN_STEP = 0		•	ノノオルト: 0.0
	停止時刻 [—]		_	ゴフレルト・七中
CVD_STOP_TIME	例) CVD_STOP_TIME = &	実数	•	ブノオルト:木庄 主
	1.0d10			我
	非線形収束テストの係数 [—]			
CVD_NLCONV_COEF	例) CVD_NLCONV_COEF = &	正の実数	•	デフォルト:0.1
	0.1			

## C.2 出力データファイル

CHEMKEq.exe を実行すると下記に示す計算結果ファイルー式が出力される。実行時に同名のファイルが存在する場合、それらファイルは上書きされる。

- initial\_vec\_mat.csv:入力条件から構築したベクトル及び行列の初期条件
- species\_list.txt:計算で使用した化学種のリスト
- element\_condensed.csv: "Target\_Elem"の元素に対する固相のモル濃度の時間変化
- element\_gas.csv: "Target\_Elem"の元素に対する気相のモル濃度の時間変化
- reactions.csv:計算で使用した化学反応における実効の反応速度の時間変化
- stoichiometry.csv: 各化学種における量論数

- species.csv: 全化学種のモル濃度の時間変化
- species\_[\*].csv : species.csv から "Target\_Elem" の元素[\*]を含む化学種を抽出したもの

表 1. SI 基本単位					
甘大昌	SI 基本ì	SI 基本単位			
盔半里	名称	記号			
長さ	メートル	m			
質 量	キログラム	kg			
時 間	秒	s			
電 流	アンペア	А			
熱力学温度	ケルビン	Κ			
物質量	モル	mol			
光度	カンデラ	cd			

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例				
an de La SI 組立単位	<u>f</u>			
名称	記号			
面 積 平方メートル	m <sup>2</sup>			
体 積 立方メートル	m <sup>3</sup>			
速 さ , 速 度 メートル毎秒	m/s			
加 速 度メートル毎秒毎秒	$m/s^2$			
波 数 毎メートル	m <sup>-1</sup>			
密度,質量密度キログラム毎立方メート/				
面積密度キログラム毎平方メート/	$\nu$ kg/m <sup>2</sup>			
比体積 立方メートル毎キログラ」	m <sup>3</sup> /kg			
電 流 密 度 アンペア毎平方メート/	$\nu$ A/m <sup>2</sup>			
磁 界 の 強 さ アンペア毎メートル	A/m			
量 濃 度 <sup>(a)</sup> , 濃 度 モル毎立方メートル	mol/m <sup>3</sup>			
質量濃度 キログラム毎立方メート/				
輝 度 カンデラ毎平方メート/	$\nu$ cd/m <sup>2</sup>			
屈 折 率 <sup>(b)</sup> (数字の) 1	1			
比 透 磁 率 <sup>(b)</sup> (数字の) 1	1			
(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野-	では物質濃度			

(substance concentration)ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

#### 表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

			SI租工申位	
組立量	名称	記号	他のSI単位による 表し方	SI基本単位による 表し方
平 面 隹	ラジアン <sup>(b)</sup>	rad	1 (в)	m/m
立 体 催	ステラジアン <sup>(b)</sup>	sr <sup>(c)</sup>	1 (b)	$m^2/m^2$
周 波 数	ヘルツ <sup>(d)</sup>	Hz	1	s <sup>·1</sup>
力	ニュートン	Ν		m kg s <sup>-2</sup>
压力,応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
エネルギー,仕事,熱量	ジュール	J	N m	$m^2 kg s^2$
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	$m^2 kg s^{-3}$
電荷,電気量	クーロン	С		s A
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 1}$
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-2}$
コンダクタンス	ジーメンス	s	A/V	$m^{2} kg^{1} s^{3} A^{2}$
磁東	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^2 A^{-1}$
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m <sup>2</sup>	$\text{kg s}^{2} \text{A}^{1}$
インダクタンス	ヘンリー	Н	Wb/A	$m^2 kg s^2 A^2$
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(e)</sup>	°C		K
光東	ルーメン	lm	cd sr <sup>(c)</sup>	cd
照度	ルクス	lx	$lm/m^2$	m <sup>-2</sup> cd
放射性核種の放射能 <sup>(f)</sup>	ベクレル <sup>(d)</sup>	Bq		s <sup>-1</sup>
吸収線量,比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^2 s^{-2}$
線量当量,周辺線量当量, 方向性線量当量,個人線量当量	シーベルト <sup>(g)</sup>	Sv	J/kg	$m^2 s^{-2}$
酸素活性	カタール	kat		s <sup>-1</sup> mol

酸素活性(カタール) kat [s<sup>1</sup> mol
 (a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや ュヒーレントではない。
 (b)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明 示されない。
 (c)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d)へルツは周頻現象についてのみ、ペラレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e)センシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。やレシウス度とケルビンの
 (d)ペルジは周頻現象についてのみ、ペラレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e)センシウス度はケルビンの特別な名称で、1、組定差で建度問題を表す数値はどもらの単位で表しても同じである。
 (f)放射性核種の放射能(activity referred to a radionuclide)は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g)単位シーベルト(PV,2002,70,205)についてはCIPM勧告2(CI-2002)を参照。

#### 表4.単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

	S	I 組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup>
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
表 面 張 九	ニュートン毎メートル	N/m	kg s <sup>-2</sup>
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	m m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> =s <sup>-1</sup>
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	$rad/s^2$	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	W/m <sup>2</sup>	kg s <sup>-3</sup>
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{-2} K^{-1}$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^{2} s^{2} K^{1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^{2} s^{2}$
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m <sup>3</sup>	m <sup>-3</sup> s A
表 面 電 荷	「クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>2</sup> s A
電 束 密 度 , 電 気 変 位	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
誘 電 卒	コァラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透磁 率	ペンリー毎メートル	H/m	m kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$
モルエントロピー,モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2 kg s^{-2} K^{-1} mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg <sup>-1</sup> s A
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^{2} s^{-3}$
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放 射 輝 度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> =kg s <sup>-3</sup>
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m <sup>3</sup>	$m^{-3} s^{-1} mol$

表 5. SI 接頭語						
乗数	名称	記号	乗数	名称	記号	
$10^{24}$	э 9	Y	10 <sup>-1</sup>	デシ	d	
$10^{21}$	ゼタ	Z	10 <sup>-2</sup>	センチ	с	
$10^{18}$	エクサ	Е	$10^{-3}$	ミリ	m	
$10^{15}$	ペタ	Р	$10^{-6}$	マイクロ	μ	
$10^{12}$	テラ	Т	10 <sup>-9</sup>	ナノ	n	
$10^{9}$	ギガ	G	$10^{-12}$	ピコ	р	
$10^{6}$	メガ	М	$10^{-15}$	フェムト	f	
$10^{3}$	+ 1	k	$10^{-18}$	アト	а	
$10^{2}$	ヘクト	h	$10^{-21}$	ゼプト	z	
$10^1$	デ カ	da	$10^{-24}$	ヨクト	У	

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位					
名称	記号	SI 単位による値			
分	min	1 min=60 s			
時	h	1 h =60 min=3600 s			
日	d	1 d=24 h=86 400 s			
度	٥	1°=(π/180) rad			
分	,	1'=(1/60)°=(π/10 800) rad			
秒	"	1"=(1/60)'=( π/648 000) rad			
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>			
リットル	L, 1	1 L=1 l=1 dm <sup>3</sup> =10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>			
トン	t	$1 \pm 10^3 \text{ kg}$			

### 表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で

表される数値が実験的に得られるもの					
4	る称		記号	SI 単位で表される数値	
電子	ボル	ŀ	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 <sup>-19</sup> J	
ダル	ŀ	$\sim$	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 <sup>-27</sup> kg	
統一原于	子質量単	单位	u	1 u=1 Da	
天 文	単	位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 <sup>11</sup> m	

#### 表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100 kPa=10 <sup>5</sup> Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg≈133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 <sup>-10</sup> m
海 里	М	1 M=1852m
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=(10^{\cdot 12} \text{ cm})^2=10^{\cdot 28} \text{ m}^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	の単位しの教徒的な問題は
ベル	В	31単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存。
デシベル	dB -	

#### 表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値		
エルグ	erg	1 erg=10 <sup>-7</sup> J		
ダイン	dyn	1 dyn=10 <sup>-5</sup> N		
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm <sup>-2</sup> =0.1Pa s		
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{ m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$		
スチルブ	sb	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd cm}^{-2} = 10^4 \text{ cd m}^{-2}$		
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm <sup>-2</sup> =10 <sup>4</sup> lx		
ガル	Gal	1 Gal =1cm s <sup>-2</sup> =10 <sup>-2</sup> ms <sup>-2</sup>		
マクスウエル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{ G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$		
ガウス	G	$1 \text{ G} = 1 \text{Mx cm}^{-2} = 10^{-4} \text{T}$		
エルステッド <sup>(a)</sup>	Oe	1 Oe ≙ (10 <sup>3</sup> /4 π)A m <sup>-1</sup>		
(a) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ≙ 」				

は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例						
	4	名利	5		記号	SI 単位で表される数値
キ	ユ		IJ	-	Ci	1 Ci=3.7×10 <sup>10</sup> Bq
$\scriptstyle  u$	$\sim$	ŀ	ゲ	$\sim$	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ				ĸ	rad	1 rad=1cGy=10 <sup>-2</sup> Gy
$\scriptstyle  u$				ム	rem	1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv
ガ		$\boldsymbol{\mathcal{V}}$		7	γ	$1 \gamma = 1 \text{ nT} = 10^{-9} \text{T}$
フ	T.		N	Ξ		1フェルミ=1 fm=10 <sup>-15</sup> m
メー	ートル	/系	カラゞ	ット		1 メートル系カラット= 0.2 g = 2×10 <sup>-4</sup> kg
ŀ				N	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
力			IJ	-	cal	1 cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J (「IT」カロリー), 4.184J(「熱化学」カロリー)
3	ク			~	ц	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$