



JAEA-Data/Code

2021-014

DOI:10.11484/jaea-data-code-2021-014

## 含水燃料挙動評価システム -fdradc

Analysis System for Behavior of Water-containing Fuel Debris-fdradc

小川 徹

Toru OGAWA

福島研究開発部門

福島研究開発拠点

廃炉環境国際共同研究センター

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science

Fukushima Research Institute

Sector of Fukushima Research and Development

March 2022

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Data/Code

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。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課  
〒 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.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).

Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, 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

含水燃料挙動評価システム - fdradc

日本原子力研究開発機構  
福島研究開発部門 福島研究開発拠点  
廃炉環境国際共同研究センター

小川 徹\*

(2021年11月12日受理)

長期に水との接触状態にある燃料物質混合物（含水燃料デブリ）の化学的挙動を予測評価するためのプログラム・パッケージを作成した。水の放射線分解反応解析と燃料物質表面の電気化学解析とを組み合わせた解析により、放射線水素発生と燃料物質溶出挙動とを統一的に評価する。パッケージ・モジュールの化学的基礎と使用法を説明する。

Analysis System for Behavior of Water-containing Fuel Debris – fdradc

Toru OGAWA<sup>✉</sup>

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science  
Fukushima Research Institute  
Sector of Fukushima Research and Development  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 12, 2021)

A program package has been developed to predict and evaluate the chemical behavior of fuel material mixtures, which are in long-term contact with water. Water radiolysis reaction analysis and electrochemical analysis of the fuel material surface are combined to evaluate the hydrogen evolution and the fuel leaching. The chemical basis of the package modules and their usage are documented.

Keywords: Fuel Debris, Water Radiolysis, Electrochemistry, Leaching, Uranium Oxides, Plutonium

---

<sup>✉</sup>Invited Researcher

## 目次

1 はじめに .....	1
1.1 背景 .....	1
1.2 開発方針と限界 .....	2
2 fdradc パッケージの使用方法 .....	3
2.1 GUI 概要 .....	3
2.2 コントロール・パネル .....	4
2.3 ヘルプ .....	4
2.4 計算結果 .....	4
2.5 プログレス・ウィンドウ .....	5
2.6 パラメータ保存・読込と追加パラメータ .....	5
2.7 水溶液の反応速度論解析 .....	5
2.8 均一系反応の json ファイル .....	7
2.9 ポスト・プロセッシング: プルトニウム挙動他 .....	7
3 モデル .....	9
3.1 放射線分解の均一系反応速度論解析 .....	9
3.2 二重境膜理論 .....	10
3.3 電気化学的表面反応 .....	11
3.4 $\text{UO}_2^{2+}$ 溶解度と錯体 .....	17
3.5 燃焼燃料中のプルトニウムの挙動 .....	18
4 計算手法 .....	21
4.1 概要 .....	21
4.2 常微分方程式 (ODE) の解法 .....	22
4.3 ゼロ次元反応槽の結合 .....	23
4.4 拡散の数値解析 .....	24
5 データセット json ファイル一覧 .....	25
6 解析事例 .....	27
6.1 解析事例 1: 過酸化水素を含む重炭酸/炭酸水溶液中の $\text{UO}_2$ .....	27
6.2 解析事例 2: PWR 燃料試片を用いた SKB データの解析 .....	30

7 コマンドラインからの fdradc パッケージの利用 .....	43
7.1 radode モジュールの使用例 .....	43
7.2 radred.Mpmz 利用 .....	47
7.3 radred による混成電位解析結果の文献データとの比較 .....	50
謝辞 .....	53
参考文献 .....	54
付録 A fdradc パッケージの化学的基礎 .....	59
A.1 UO <sub>2</sub> の水への溶解の諸過程 .....	59
A.2 燃料物質表面での H <sub>2</sub> (aq) の分解 .....	63
A.3 電解質水溶液中の気体溶解度 .....	64
A.4 イオン強度と反応速度 .....	66
A.5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> の分解 .....	67
付録 B fdpbc による線量率評価 .....	71
B.1 fdpbc パッケージの概要 .....	71
B.2 fdpbc の物理 .....	74
B.3 例：テブリ粒子中の放射性核種による照射 .....	77
B.4 istp.py を用いた出力例 .....	79
B.5 代表的なアクチノイドと核分裂生成物 .....	81
付録 C 化学反応と速度定数のセット .....	83
付録 D 放射線分解反応 json ファイルの命名と作成 .....	92
D.1 テキストファイルを json ファイルにインポート .....	92
D.2 既存の json ファイルをコピーして編集 .....	93
D.3 radiolysis json .....	93
D.4 K json .....	94
付録 E Radode 必須パラメータ .....	96
E.1 "radiolysis json file" .....	96
E.2 "Dose unit" .....	96
E.3 "T(deg C)" .....	96
E.4 "Init.pO2(g) in cover gas (atm)" .....	96

E.5 "S/V of water phase (cm <sup>-1</sup> )" .....	96
E.6 "pH" .....	96
E.7 "g-value json file" .....	97
E.8 "Gamma+Beta dose rate" .....	97
E.9 "Alpha dose rate" .....	97
E.10 "V(plenum)/V(water)" .....	97
E.11 "Start time(s)" .....	97
E.12 "Finish time(s)" .....	97
E.13 "Steps" .....	97
付録 F Radode オプション・パラメータ .....	98
F.1 "Init.pH <sub>2</sub> (g) in cover gas (atm)" .....	98
F.2 "Init.pCO <sub>2</sub> (g) in cover gas (atm)" .....	98
F.3 "Add initial concentrations" .....	98
F.4 "Inter-volume mass exchange" .....	98
F.5 "Bulk-water Gamma+Beta dose rate" .....	99
F.6 "dstep" .....	99
F.7 "UO <sub>2</sub> surface area (cm <sup>-1</sup> )" .....	99
F.8 "Y(ZrO <sub>2</sub> )" .....	99
F.9 "g-values pH dependence" .....	99
F.10 "Fix pH" .....	99
F.11 "ode option" .....	100
F.12 "Time step type LOG" .....	100
F.13 "Y-axis LOG" .....	100
F.14 "Air flow rate (m/sec)" .....	100
F.15 "Depth factor" .....	100
F.16 "Partition correction" .....	100
F.17 "Transfer coefficients (cm/s)" .....	101
F.18 "Pre-aerated water" .....	101
F.19 "Edit reaction rates" .....	101

F.20 "Ionic strength (mol/L)" .....	101
F.21 "Output time" .....	101
F.22 "Options after U solubility limit" .....	101
F.23 "Select g(Cl-) set" .....	102
F.24 "Initial Gas/Water equilibrium" .....	102
F.25 "Surface catalytic reactions" .....	102
付録 G fdradc の各モジュール .....	103
G.1 システム要件 .....	103
G.2 各モジュール: .....	103
付録 H fdpbc の各モジュール .....	133
H.1 システム要件 .....	133
H.2 各モジュール .....	133
Python モジュール索引 .....	137
索引 .....	138



**Contents**

1 Introduction ..... 1

    1.1 Background ..... 1

    1.2 Approach and limitation ..... 2

2 Prerequisites ..... 3

    2.1 GUI outline ..... 3

    2.2 Control panel ..... 4

    2.3 Help tips ..... 4

    2.4 Calculation results ..... 4

    2.5 Progress window ..... 5

    2.6 Parameter save/load; Extra-parameters ..... 5

    2.7 Aqueous kinetics study ..... 5

    2.8 Homogeneous reaction json file ..... 7

    2.9 Post-process : Pu behavior etc. .... 7

3 Models ..... 9

    3.1 Radiolysis homogeneous kinetics ..... 9

    3.2 Two-film theory ..... 10

    3.3 Electrochemical surface reactions ..... 11

    3.4  $\text{UO}_2^{2+}$  solubility limit and aqueous complexes ..... 17

    3.5 Plutonium behavior in burnup fuel ..... 18

4 Computation methods ..... 21

    4.1 Outline ..... 21

    4.2 Solving ODEs ..... 22

    4.3 Zero-dimensional reactors ..... 23

    4.4 Numerical diffusion analysis ..... 24

5 Dataset in json files ..... 25

6 Example analyses ..... 27

    6.1 Example 1:  $\text{UO}_2$  in bicarbonate/carbonate solutions containing hydrogen peroxide ..... 27

    6.2 Example 2: Analysis of SKB data with PWR fuel fragments ..... 30

7 Command-line Usage with examples .....	43
7.1 Example usage of radode .....	43
7.2 Example usage of radred.Mpmz .....	47
7.3 Comparison of radred mixed-potential analysis with literature data .....	50
Acknowledgement .....	53
References .....	54
Appendix A Chemical bases of fdradc package .....	59
A.1 Aspects of $\text{UO}_2$ dissolution in water .....	59
A.2 Aqueous hydrogen reactions on fuel surface .....	63
A.3 Gas solubility in aqueous salt solutions .....	64
A.4 Effect of ionic strength on reaction rate .....	66
A.5 Decomposition of $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	67
Appendix B Radiation dose estimation with fdpbc .....	71
B.1 Outline of fdpbc package .....	71
B.2 Physics in fdpbc .....	74
B.3 Example: Radiation with radioactive nuclides in fuel debris .....	77
B.4 Example output with istp.py .....	79
B.5 Representative actinides and fission products .....	81
Appendix C Default set of reactions and rate constants .....	83
Appendix D Naming and preparing radiolysis json files .....	92
D.1 Import text file into json files .....	92
D.2 Copy and edit json file .....	93
D.3 radiolysis json .....	93
D.4 K json .....	94
Appendix E Radode indispensable parameters. ....	96
E.1 “radiolysis json file” .....	96
E.2 “Dose unit” .....	96
E.3 “T(deg C)” .....	96
E.4 “Init. pO2(g) in cover gas (atm)” .....	96

E.5	“S/V of water phase (cm <sup>-1</sup> )”	96
E.6	“pH”	96
E.7	“g-value json file”	97
E.8	“Gamma+Beta dose rate”	97
E.9	“Alpha dose rate”	97
E.10	“V(plenum)/V(water)”	97
E.11	“Start time(s)”	97
E.12	“Finish time(s)”	97
E.13	“Steps”	97
Appendix F Radode optional parameters.		98
F.1	“Init. p <sub>H2</sub> (g) in cover gas (atm)”	98
F.2	“Init. p <sub>CO2</sub> (g) in cover gas (atm)”	98
F.3	“Add initial concentrations”	98
F.4	“Inter-volume mass exchange”	98
F.5	“Bulk-water Gamma+Beta dose rate”	99
F.6	“dstep”	99
F.7	“UO <sub>2</sub> surface area (cm <sup>-1</sup> )”	99
F.8	“Y(ZrO <sub>2</sub> )”	99
F.9	“g-values pH dependence”	99
F.10	“Fix pH”	99
F.11	“ode option”	100
F.12	“Time step type LOG”	100
F.13	“Y-axis LOG”	100
F.14	“Air flow rate (m/sec)”	100
F.15	“Depth factor”	100
F.16	“Partition correction”	100
F.17	“Transfer coefficients (cm/s)”	101
F.18	“Pre-aerated water”	101
F.19	“Edit reaction rates”	101

F.20	“Ionic strength (mol/L)”	101
F.21	“Output time”	101
F.22	“Options after U solubility limit”	101
F.23	“Select g(Cl-) set”	102
F.24	“Initial Gas/Water equilibrium”	102
F.25	“Surface catalytic reactions”	102
Appendix G	fdradc modules	103
G.1	System requirements	103
G.2	Modules	103
Appendix H	fdpbc modules	133
H.1	System requirements	133
H.2	Modules	133
Python module index		137
Index		138

List of Figures

図 1.1 解析システムの全体構成: (右) fdradc、(左) fdpbc ..... 1

図 2.1 guicentral.py を起動し、ボタンのいずれかを押すと、対応した Control panel と Progress window とが現れる。図 2.2 は、メイン・ウィンドウの ‘Case 3’ (2 水相 + 気相 + 燃料表面) に対応している。 ..... 3

図 2.2 コントロール・パネル (解析ケース 3: 2 水相 + 気相 + 燃料表面の例を示す。) ..... 4

図 2.3 プログレス・ウィンドウに各計算ジョブの途中経過が出力される。Pickle Save/Read によって計算過程の保存/参照ができる。また、特定のパラメータ値を Find 欄を用いて検索できる。 ..... 5

図 2.4 追加パラメータの入れ方。例は、水が pre-aerated (曝気) されている場合。 ..... 6

図 2.5 ‘File’ ボタンをクリックし、‘Import’ を選択すると、ファイル・ダイアログが表示される。 ..... 7

図 2.6 解析結果の csv ファイルのポストプロセス GUI ..... 8

図 3.1 (top)  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液流れの中での  $\text{UO}_2$  の定常溶解速度、 $r_{\text{diss}}([\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-5} \text{ M})$ ; (bottom) 0.1 mol/L  $\text{UO}_2$  電極上の腐食電位。  $10^{-3} \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$  を用いた。 ..... 14

図 3.2  $\text{CO}_2$  が存在しない場合の  $25^\circ\text{C}$  における U(VI) 水酸化物の溶解度と定温状態図。溶解度を制限する固相は、metaschoepite (メタ・シェップ石:  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ) と仮定されている。 ..... 14

図 3.3 炭酸塩を含まない脱気水中の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の反応による REDOX バファリングの模式図。 ..... 15

図 3.4  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む 0.1 mol/L  $\text{NaClO}_4$  溶液に 20 分間浸漬した  $\text{UO}_2$  試料表面の U(VI)/U(IV) 比 ..... 15

図 3.5 炭酸塩を含むときの組成分布の例。 ..... 17

図 3.6  $\text{ZrO}_2$  モル分率 ( $Y_{\text{ZrO}_2}$ ) の影響。黒丸は文献 (68) の実験データを参照した。 ..... 17

図 3.7 燃料表面での Eh-pH- $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$  の関数としての U(VI) 溶解度。ウラン酸化物は結晶性であると仮定し、 $\text{U}_3\text{O}_8$  生成を抑制して求めた (燃焼した  $\text{UO}_2$  では水溶液中酸化での  $\text{U}_3\text{O}_8$  生成は抑制される傾向にある)。 ..... 18

図 3.8 水溶液中の U(VI) の溶解度限界を Eh-pH の関数として表した。  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$  が低い場合、沈殿物は、 $\text{UO}_2(\text{am, hyd})$  とメタ・シェップ石 (metaschoepite,  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ) とから成るとした。白丸は、 $\text{UO}_2(\text{am, hyd})/\text{metaschoepite}$  平衡により Eh (または、 $\text{pe}=16.9\text{Eh}$ ) が緩衝されている状態を示し、黒四角は、 $\text{UO}_2(\text{am, hyd})$  と  $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  (rutherfordine) との平衡に対応している。 ..... 18

図 3.9 水溶液中の U(VI) 錯体の平均の  $\frac{\text{OH}^-}{\text{UO}_2^{2+}}$  及び  $\frac{\text{CO}_3^{2-}}{\text{UO}_2^{2+}}$ 。  $\text{pe}=0.0$  における例。内挿補間用のデータテーブルは、 $\text{pe} \times [\text{U(VI)}] \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}} \times \text{pH} = 9 \times 7 \times 7 \times 51$  個の点を含む。 ..... 19

図 3.10 溶解度を決定する固相が  $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$  であると仮定した場合のプルトニウムの溶解度。白丸は、Eh(または、 $\text{pe}=16.9\text{Eh}$ ) が  $\text{UO}_2(\text{am, hyd})$  と metaschoepite との平衡で緩衝されている状態を示す。黒四角は、 $\text{UO}_2(\text{am, hyd})$  と  $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  の平衡状態に対応する。 ..... 20

図 3.11 炭酸塩含有量の少ない溶液中で溶解度制限固体を  $\text{Pu(OH)}_4(\text{am})$  と仮定した場合のプルトニウムの溶解度。計算には、 $\text{Pu(OH)}_4(\text{am})$  の溶解度の上限值を用いた。白丸は、Eh(または  $\text{pe}=16.9\text{Eh}$ ) が図 3.8 のような  $\text{UO}_2(\text{am, hyd})/\text{metaschoepite}$  平衡で緩衝されている状態を示す。 ..... 20

図 4.1 fdradc を構成するモジュールのフローチャート。主な python class の名称を太字イタリックで記してある。 ..... 21

図 4.2 表面反応の混合電位解析と組み合わせた ODE の自動生成と解法。 .....	23
図 4.3 化学反応系をゼロ次元反応槽の連結として扱う。 .....	24
図 6.1 実験データとモデル解析との間での H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (左) と溶存ウラン(右) の濃度変化の比較。 水溶液組成: [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0.01 mol/L, [CO <sub>3</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.05 mol/L, [NaCl] = 0.1 mol/L, pH = 9.7 .....	28
図 6.2 GUI コントロールパネルのパラメータ。 エントリー "UO <sub>2</sub> surface area" は、 $\frac{S(\text{UO}_2)}{V_{liq}}$ と定義している。 .....	29
図 6.3 炭酸系化学種の濃度変化を計算。一部は脱気処理で系から除去されている。Zhu 等の実験では炭酸系化学種は測定されていない。 .....	29
図 6.4 S(UO <sub>2</sub> ) and V(contact) の関係 (水溶液体積 40 mL)。 .....	30
図 6.5 放射能比 <sup>137</sup> Cs/ <sup>134</sup> Cs(左) による冷却時間評価 .....	31
図 6.6 円筒の底に直径 1.9mm の UO <sub>2</sub> 粒子を 6 個配置したときの線量分布。主な β 線放出核種は、 <sup>241</sup> Pu , <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y ならびに <sup>137</sup> Cs であるが、β 線には内部転換による e <sup>-</sup> を含めている。γ は <sup>137</sup> Cs/ <sup>137</sup> mBa からの 662keV の光子、α は <sup>241</sup> Am からの 5.48MeV の粒子で代表させた。さらに、制動放射線による寄与も考慮されている。 .....	33
図 6.7 放射性核種は各粒子内に均一に埋め込んだ。この図は、粒子から放出された <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y の β 崩壊にともな う制動放射 (緑の直線) と e <sup>-</sup> (球体表面に近い黄色の不規則な曲線) を示している。 .....	34
図 6.8 解析ケース C における、比 $\frac{H_2(aq)}{H_2O_2}$ の時間変化 .....	40
図 6.9 解析ケース C における Eh-pH と [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] の時間変化 .....	41
図 6.10 SKB 試験におけるプルトニウム溶解挙動の解析結果。表 6.4 の解析ケース C について評価した。 ..	41
図 6.11 見かけの速度定数、k <sub>1</sub> 及び k <sub>2</sub> の影響。図中の表示、2×2 を例にとると、k <sub>1</sub> 及び k <sub>2</sub> をともに、表 6.4 の解析ケースの 2 倍にしている。 .....	42
図 7.1 計算された腐食電位の pH 依存性を Sunder らのデータ (記号 X) と比較。 .....	51
図 7.2 腐食電流密度の pH 依存性を計算し、文献データと比較した。(線: 計算値、点: 実験値)。 .....	51
図 7.3 UO <sub>2</sub> 溶解速度の文献データとの比較。 .....	52
図 A.1 Eh-pH 線図 (上左, 上右) と、Eh=0.4V で [CO <sub>2</sub> ] = 0, 12 μM における溶解度曲線 .....	60
図 A.2 酸化ウランの密度 .....	60
図 A.3 水中での Me 酸化物の表面。 .....	61
図 A.4 UO <sub>2</sub> の表面制御溶解速度。pH < pH <sub>zpc</sub> ~ 6.7 では、プロトン促進溶解 (proton-promoted dissolution) が 起きる。比較のために、[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10 <sup>-5</sup> M における酸化溶解速度をあわせて示す。 .....	62
図 A.5 Shoesmith らによる、貴金属 ε 相上での触媒分解による H <sub>2</sub> の消費を引き起こす流電結合の模式図。 ..	64
図 A.6 (左) CO <sub>2</sub> (aq) の加水反応と perhydration 反応 (pH=6.8, T = 0 °C, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1.0 mol/L)、 (右) Bakhmutova-Albert et al. による perhydration 反応の図式。 .....	69
図 A.7 アルカリ水溶液中での、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 、HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、CO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 濃度の時間変化 (T= 25 °C, pH = 9.7、 [CO <sub>3</sub> ] <sub>total</sub> = 0.05 mol/L)。赤点線は実験データ。 .....	69

図 B.1 fdradc パッケージと fdpbc パッケージの解析フロー概要 .....	71
図 B.2 開粒度の球体パッキングの例 .....	72
図 B.3 水切りによる水相/気相の界面面積 ( $(\frac{A}{V_{aq}})$ ) の変化。 .....	76
図 B.4 固体粒子から水中に放出された二次電子の評価。二次電子には、水中で発生した電子が $UO_2$ によって反射されて戻ったものも含まれている。(左) 粒径 $500\mu m$ の $UO_2$ を充填密度 0.645 で 1000 個配置した。(右) $1.25MeV$ の光子が外部の面線源から角度発散ゼロで入射したとき、 $UO_2$ 粒子から水中に平均エネルギー約 $0.5MeV$ の $e^-$ が約 0.13 個放出される。粒径が $5mm$ になると、これらの二次電子の寄与は小さくなる。...	77
図 B.5 固体粒子を含む水の、外部 $^{60}Co$ $\gamma$ 線によるエネルギー吸収。固体粒子の充填状態は、図 B.4 と同じで、酸化物を変えてある。 $E_{Abs}^{EX}$ は、 $(E_{Abs} \text{ of water with voids}) - (E_{Abs} \text{ of water with solid particles})$ である。"void" は球状粒子部分を真空とした場合に対応する。 .....	77
図 B.6 $^{137}Cs - ^{137m}Ba$ 崩壊図式 .....	79
図 B.7 2次元周期境界条件による球状粒子を無秩序充填した無限スラブ・モデル。 .....	79

List of Tables

表 4.1 fdradc を構成するモジュールの主な Class .....	22
表 5.1 データセットの json ファイル・リスト .....	25
表 6.1 崩壊エネルギー (Eo) と吸収エネルギー (Ed) (MeV/decay) .....	33
表 6.2 gUO <sub>2</sub> 当たりのエネルギー付与 .....	34
表 6.3 gUO <sub>2</sub> 当りの線量率 .....	34
表 6.4 実験と計算の濃度変化の比較。(点と線は、それぞれ、実験値と計算値。赤: H <sub>2</sub> (g). 黒: O <sub>2</sub> (g). 緑: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . 橙: U(VI)). H <sub>2</sub> と H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> との 2 つの表面触媒分解の間に結合があると仮定することで (ケース C)、濃度変化を良く再現することができた。これに比べて、ケース A と B では H <sub>2</sub> (g) が高すぎ、また、ケース B では O <sub>2</sub> (g) が高くなりすぎるということが明らかになった。 .....	36
表 7.1 計算結果例 .....	45
表 A.1 IUPAC SOLUBILITY DATA SERIES (ONLINE) に基づき、json/gas.json に採った気体溶解度 (x) ...	65
表 A.2 炭酸塩水溶液平衡反応 .....	68
表 A.3 アルカリ水溶液中の反応と速度定数。1 次反応の単位、s <sup>-1</sup> 、真の 2 次反応および疑似 2 次反応の単位、L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> 、3 次反応の単位、L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> である。 .....	68
表 A.4 25°C CO <sub>2</sub> (aq) の水和および過酸化水素の関わる反応。(k: M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> or s <sup>-1</sup> ) .....	68
表 A.5 塩化物系の追加反応 .....	70
表 B.1 10,000 崩壊/核種あたりの発生エネルギーと吸収エネルギー (MeV) .....	80
表 B.2 固体 1g 当たりのエネルギー付与 .....	80
表 B.3 500 崩壊/核種あたりの発生エネルギーと吸収エネルギー (MeV) .....	81
表 B.4 固体 1g 当たりのエネルギー付与 .....	81
表 B.5 1F2 の代表的放射性核種インベントリー (Bq/g-UO <sub>2</sub> )。 .....	82
表 B.6 平均燃焼度 33 MWd /kg-U の PWR 燃料集合体の主要核種の放射能 (Bq/g-U)。 .....	82
表 C.1 化学反応と速度定数 (k: M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> or s <sup>-1</sup> ) .....	83
表 G.1 事前解析に用いたプルトニウム化学種の化学熱力学データ。 .....	124



# 1 はじめに

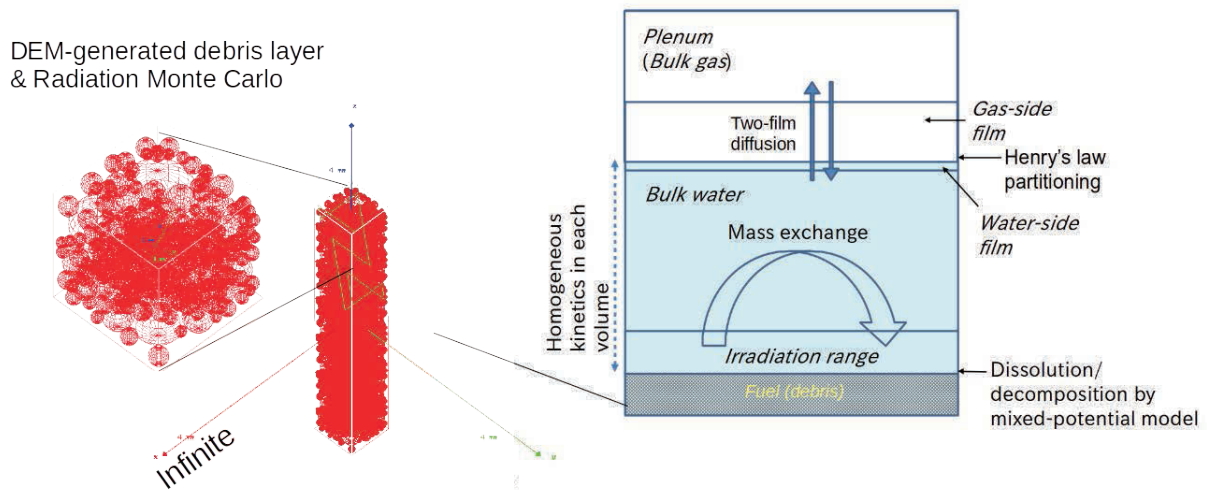


図 1.1 解析システムの全体構成：(右)fdradc、(左)fdpbc

## 1.1 背景

- 解析システムの全体構成を図 1.1 に示す。**fdradc** は水を含んだ燃料デブリからの水素-酸素放出とウラン溶出とを同時評価するための python パッケージである。
- 燃料デブリの特性は事故の進行履歴に応じて異なる。また、事故後の経過によっても変化する。これらの特性に応じて、燃料デブリの回収、水切りや乾燥などの取り扱い、輸送、長期保管時の安全性を確保する必要がある。
- 燃料デブリは、段階に応じて、
  - 流水に晒され、
  - 滞留水に浸され、
  - その隙間や亀裂は水で満たされ、
  - 部分的に水抜きが行われたり、
  - 乾燥され、しかし、必然的に表面吸着水を保った状態となるなど、多様な状態をとる。
- デブリの化学的形態も多様である。典型的には、燃焼した  $\text{UO}_2$ 、ジルカロイ、ステンレス鋼、制御棒材料からなる。

しかし、炉心部分の金属部材のかなりの部分が事故の際に酸化されてしまったと考えられる。また、原子炉圧力容器の底部が破壊され、炉心物質が格納容器の床に放出されると、コンクリートの床との広範な反応により、さらに複雑な状況になる。そのため、多様かつ複雑な酸化物や合金の混合物が予想される。

- これらの複雑さを考慮すると、廃炉の様々な段階における含水燃料デブリの挙動を予測することはほとんど不可能に近い。我々にできることは、データを蓄積し、デブリ処理の安全性と経済性の両方を向上させるための方策を、それらの知見に基づき絶えず調整していくことである。
- 安全性評価を支援するソフトウェアは、新しいデータや知識に対応して改変が容易なものであるべきである。廃炉の様々な段階において、断片的なデータが補完されることが期待される。ソフトウェアの実際の応用として、水を含んだ燃料デブリを使った試験設計の支援が考えられる。

## 1.2 開発方針と限界

- 解析は2つの部分から構成される。(1) 燃料デブリを浸漬したり、デブリ中に含浸した水に対する放射線量の評価。(2) 水の中の放射線化学のプロセスおよび水と固体の界面における電気化学のプロセス、さらには水溶液からの再析出・再溶解。
- 一つには、(1a)DEM(個別要素法)により、様々な粒度分布を持つ固体粒子の空間配置とそこに含浸される水相を生成し、(1b) デブリ粒子から水中に放射される放射線のモンテカルロシミュレーションを行う。そして、(2a) 燃料デブリと水の界面における電気化学的反応と、(2b) 水溶液中の放射線分解生成物の均一反応の速度論的解析を行う。

この **fdradc** パッケージは、問題の第2部(2a, b)のためのものである。第1部は **fdpbc** パッケージ(付録B)で扱われる。

- **fdradc** の化学的側面は3章、計算手法は4章で述べる。
- 水化学はデブリ回収の過程で変化する可能性がある。現在のところ、炭酸塩と塩化物のみが考慮されており、ホウ酸塩は考慮していない。ホウ酸塩は、臨界事故を回避または抑制するための代替手段として追加される可能性がある。しかし、データが揃えば水の均一化学反応に関する限り、モデルの拡張は容易である。
- 現在、燃料物質系としては、 $\text{UO}_2$  と  $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  の固溶体のみを考慮している。他のいくつかの核分裂生成物や鉄鋼成分の影響は、**fdradc** の枠組みに組み込むことが可能である。より複雑な問題であり、したがってまだ十分に詳細には扱われていないのが、高次のウラン酸化物や水酸化物の形成、成長、剥離である。固体ウラン酸化物と水溶性ウラン(VI)の化学系評価は組込んだが、これらの側面は今後拡充が必要である。
- **fdradc** は超ウラン元素(TRU)や核分裂生成物の化学を明示的には扱っていない。酸化ウラン母相の溶解が適切に計算されれば、他成分の調和溶解を仮定したうえで、溶解度制限について、OECD/NEA データベースを備えた PHREEQC<sup>1)</sup> や教育プログラム Spana<sup>2)</sup> などの熱化学コードで TRU の挙動を推定することができる。照射された燃料片での *Pu* 挙動にそのような扱いの事例を示した。

## 2 fdradc パッケージの使用方法

より詳細な解析・評価のためには、7章「コマンドラインからの fdradc パッケージの利用」に記載した。ここでは GUI(図 2.1)により簡単に解析に入る方法を記す。

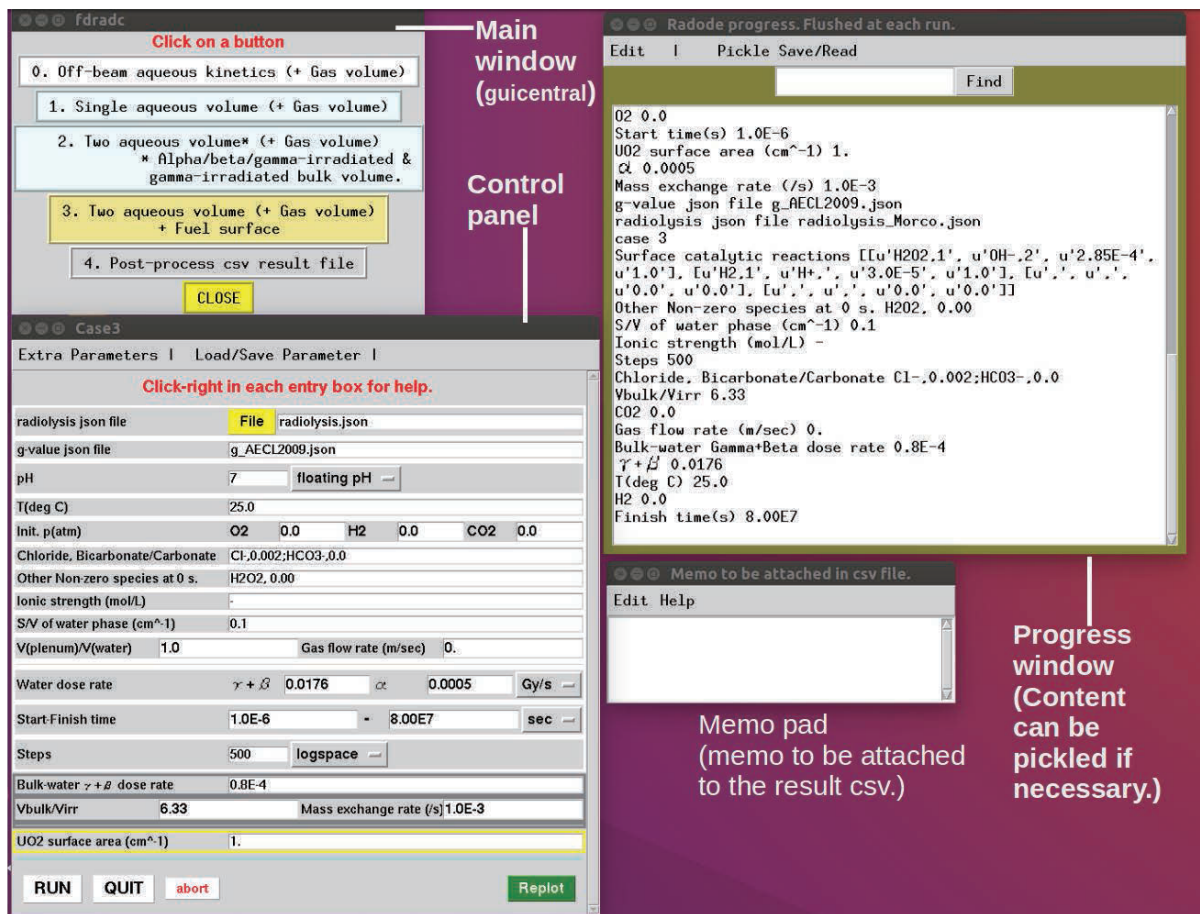


図 2.1 guicentral.py を起動し、ボタンのいずれかを押し、対応した Control panel と Progress window とが現れる。図 2.2 は、メイン・ウィンドウの‘Case 3’ (2 水相 + 気相 + 燃料表面) に対応している。

### 2.1 GUI 概要

簡易評価のための GUI 起動には、以下のようにする (LINUX 系の場合)。

リスト 2.1 起動コマンド (LINUX 系)

```
chmod u+x guicentral.py
./guicentral.py
```

## 2.2 コントロール・パネル

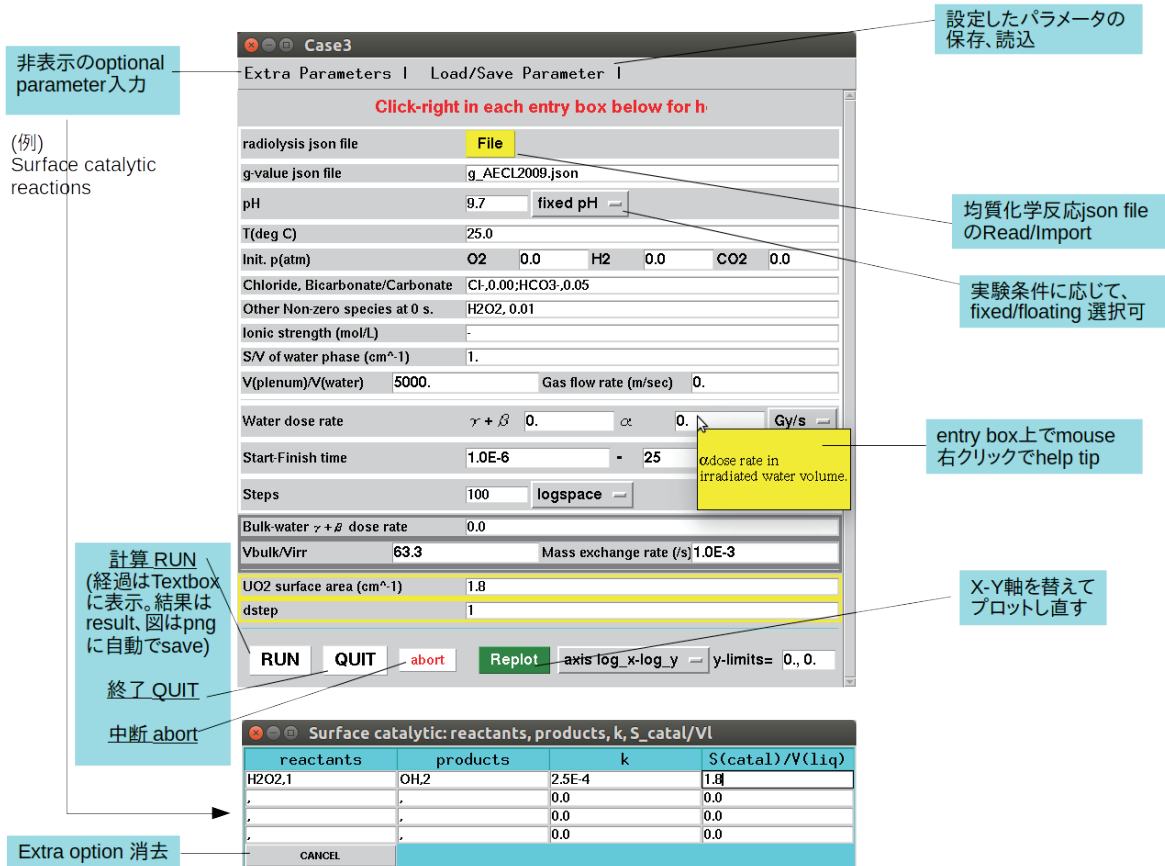


図 2.2 コントロール・パネル (解析ケース 3: 2 水相 + 気相 + 燃料表面の例を示す。)

コントロールパネル ( 図 2.2 ) では、各エントリーボックスに必要な解析パラメータを入力する。エントリーボックスの上で右クリックすると、そのパラメータの入力に関する情報がポップアップ表示される。

## 2.3 ヘルプ

コントロールパネルのエントリーボックスを右クリックすると、そのパラメータに関するヒントがポップアップ表示される。

ポップアップヒントの例として、デフォルトでは、初期の  $p(\text{O}_2)$  を  $0.0\text{atm}$  に設定すると、 $[\text{O}_2(\text{aq})]$  は  $10^{-8}\text{M}$  に設定される。これは、不活性ガスパーズによって脱気された水でさえ、しばしばこのレベルの酸素が含まれているためである<sup>3)</sup>。 $[\text{O}_2(\text{aq})]$  をよりゼロに近づけるためには、入力  $p(\text{O}_2)$  を  $10^{-22}\text{atm}$  とするなど任意の非常に小さな値に設定するか、 $[\text{O}_2(\text{aq})]$  をオプションとして明示的に与えるべきことが説明される。

## 2.4 計算結果

各実行の最後には、結果が入力パラメータ・テーブルとともに図として表示される。パラメータ・セットと結果はそれぞれ txt と csv ファイルとして result ディレクトリに、図は png ディレクトリに保存される。その

後、必要に応じて、他のパラメータ・セットを入れなおして解析を再開することができる。

## 2.5 プログレス・ウィンドウ

Detail of a run can be pickle saved,  
and later read from a pickled wb file.

Search inside this window

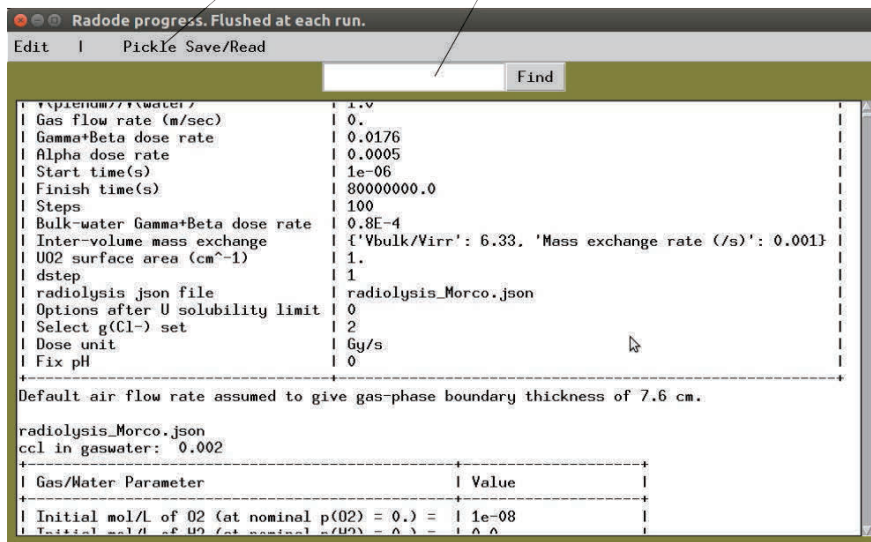


図 2.3 プログレス・ウィンドウに各計算ジョブの途中経過が出力される。Pickle Save/Read によって計算過程の保存/参照ができる。また、特定のパラメータ値を Find 欄を用いて検索できる。

各実行の最初に、プログレス・ウィンドウ (図 2.3) の内容がフラッシュされる。

解析パラメータの組み合わせによっては、計算時間が著しく長くなる場合がある。何か問題があると感じたり、パラメータの入力を再確認したい場合には、計算を中断 (abort) することができる。そこまでの進捗状況は、必要に応じてプログレス・ウィンドウのメニューバーから "Pickle save"、すなわち、バイトストリーム変換保存することができる。その後、必要に応じてメニューバーの "Pickle read" によって先に保存したファイルを読み出して計算経過を確認できる。

## 2.6 パラメータ保存・読込と追加パラメータ

入力したパラメータ・セットは、必要に応じて "Load/Save parameter" メニューにより、*result* ディレクトリに "opm(case no.)\_datetiem.json" として保存、再読込みができる (図 2.4)。ただし、"Extra parameters" で追加されたパラメータは、毎回、手動で設定し直す必要がある。

## 2.7 水溶液の反応速度論解析

fdradc は、また、水溶液化学の部分系の挙動を調べるためのオフビーム・カイネティクスのシミュレーションにも使用できる。次のようなフォーマットのテキストファイルを用意する。

図 2.4 追加パラメータの入れ方。例は、水が pre-aerated(曝気) されている場合。

リスト 2.2 反応速度論解析用テキストファイル例

```
# Scheme for peroxydicarbonate is from Ekaterina V. Bakhmutova-Albert et al., Inorg. Chem. 2010, 49, 24, 11287-11296; K at 0 deg-C.
# Reaction in the last line is a dummy.
R24f, H2O2 > HO2^- + H^+, 9.81E-2
R24b, HO2^- + H^+ > H2O2, 1.4E11
REX0b, HCO3^- + H^+ > H2CO3, 1.40E11
REX0f, H2CO3 > HCO3^- + H^+, 6.01E7
REX1b, H2CO3 > CO2 + H2O, 3.74
REX1f, CO2 > H2CO3 - H2O, 4.67E-3
REX2b, HCO3^- > CO2 + OH^-, 4.42E-6
REX2f, CO2 + OH^- > HCO3^-, 2.07E3
```

(次のページに続く)

```

REX3b, CO2 + H2O2 > H2CO4, 1.6E-2
REX3f, H2CO4 > CO2 + H2O2, 3.76E1
REX4b, H2CO4 > HCO4^- + H^+, 6.01E7
REX4f, HCO4^- + H^+ > H2CO4, 1.40E11
REX6b, CO2 + HO2^- > HCO4^-, 1.1E3
REX6f, HCO4^- > CO2 + HO2^-, 4.29E-3
RU0, UO2^2+ + 3OH^- > UO2(OH)3^-, 0.0
    
```

## 2.8 均一系反応の json ファイル

テキストファイルのフォーマットと、json ファイルの詳細なフォーマットは、付録 D. 放射線分解反応 json ファイルの命名と作成 に記載した。

GUI では、上記のテキストファイルをインポートすることで、radode 用の json ファイルに変換することができる (図 2.5)。

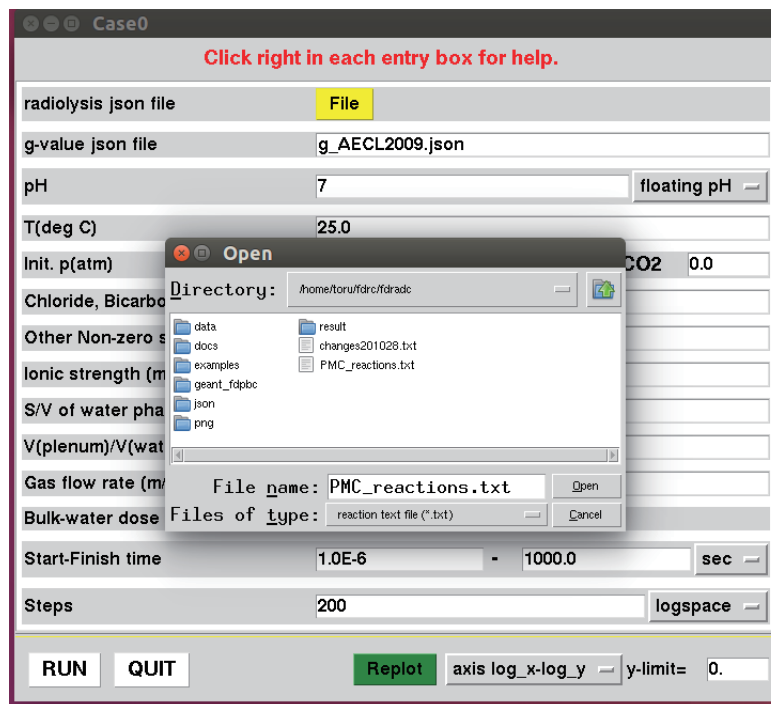


図 2.5 ‘File’ ボタンをクリックし、‘Import’ を選択すると、ファイル・ダイアログが表示される。

ここで例としたペルオキシモノカーボネート (PMC) システムについては、付録 A.5 に詳述した。

## 2.9 ポスト・プロセッシング: プルトニウム挙動他

図 2.1 のメイン・ウィンドウで ‘4. Post-process csv result file’ を選択することで、csv 出力された結果を後処理することができる。この GUI (図 2.6) から Pu の溶解挙動を推定することができる。

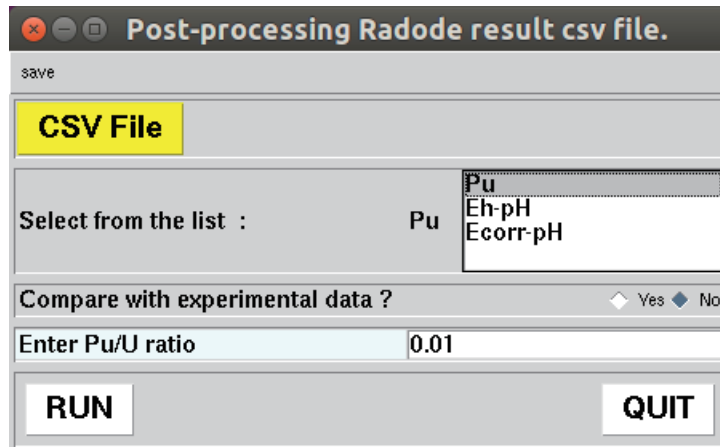


図 2.6 解析結果の csv ファイルの ポストプロセス GUI



## 3 モデル

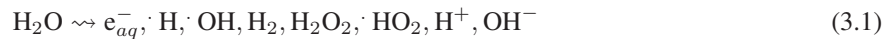
### 3.1 放射線分解の均一系反応速度論解析

#### 3.1.1 概要

放射線分解のいわゆる均一反応段階が radode モジュールで扱われる。概念的に、水の放射線分解は 3~4 段階に分けられる。

1. 物理的段階 ( $t < 10^{-15}$  s):  $\text{H}_2\text{O}$  分子のイオン化と励起、電子の熱化。
2. 物理・化学的段階 ( $10^{-15}$  -  $10^{-12}$  秒)。イオン化した化学種や励起種から他の分子にエネルギーが渡される。
3. 非均一な化学反応の段階 ( $10^{-12}$  -  $10^{-7}$  秒) : ステージ 2 による化学種の分布は非常に局所的なものとなる。その局所領域での相互作用が進む。

上記 3 段階の結果、以下の化学種が生成する。



$\text{HO}_2$  の収率 (radiation chemical yield) は核分裂生成物からの  $\beta$  線や  $\gamma$  線などの低 LET 放射線による場合は著しく小さいので、ここでは 0 としている。

これら一次収率 (primary yield) は、G 値と表記する。radode モジュールでは、G 値の定義を、水が吸収する放射線エネルギー 100eV あたりに生成される各化学種の数<sup>17)</sup> としている。G 値のセットは、純水および塩化物水溶液中の  $\beta + \gamma$  および  $\alpha$  の json ファイルとして用意した。

4. 均一化学反応段階 ( $10^{-7}$  s < ) : 以上のようにして形成された化学種が水溶液中に十分に分散した段階。そして、次の式で表される化学種の生成と反応が継起する。

$$\frac{dc_i}{dt} = g_i I + \sum_j v_j \quad (3.2)$$

ここで、 $c_i$  は種  $i$  の濃度、 $g_i$  は種  $i$  の G 値であり、 $v_j$  は種  $i$  が関与する反応  $j$  の速度である。これらの方程式が常微分方程式 (ODE) のセットを構成する。

#### 3.1.2 データセット

G 値と反応速度定数のセットは複数用意されており、radode の初期化時に選択されたセットが読み込まれる。デフォルトのセットは json ファイルにまとめられている。

反応速度定数は文献<sup>7),8),17),61)</sup>に基づいている。当面、弱酸性、弱アルカリ性の溶液のみを対象としている。従来の放射線分解反応の反応速度データセットに、塩化物及び炭酸系における H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の均一分解反応を追加した(付録 A.4 及び 付録 A.5)。デフォルトとした均一反応系のデータは、付録 C に記載した。ユーザー定義セットは適宜、付録 D のようにして作成することができる。

イオン強度の補正を含めた電解質の水溶液の放射線分解反応については、付録 A.4 に記載した。

補足:

- 低エネルギーの e<sup>-</sup> の G 値への影響については、低エネルギー e<sup>-</sup> のほとんどが UO<sub>2</sub> マトリックス中で止まってしまうため、特に考慮していない。
- また、α の G 値の LET 依存性は考慮していない。ここでは、超ウラン元素からの典型的な α 粒子エネルギー (5.5MeV 程度) に対応した G 値を採っている。

## 3.2 二重境膜理論

水-ガスの物質移動は、<sup>63)</sup>に記載されているところに準じて、従来の二重境膜理論を採用した。これは gaseq モジュールで扱っている。

$$\frac{dc_{aq,i}}{dt} = \frac{V_g}{V_{aq}} \frac{dc_{g,i}}{dt} = -v_i \frac{A}{V_{aq}} \left[ 1 - H_i \frac{c_{g,i}}{c_{aq,i}} \right] c_{aq,i} \quad (3.3)$$

ここで、化学種  $i$  について、

$c_{aq,i}$ : 水溶液濃度

$c_{g,i}$ : 気相濃度

$V_{aq}$ : 水溶液体積

$V_g$ : 気相容積

$A$ : 気液界面の面積

$H_i = \frac{c_{aq,i}}{c_{g,i}}$ : Henry の平衡分配係数 (equilibrium partition coefficient).

気液間の移行係数、 $v_i$  は次のように定義される。

$$\frac{1}{v_i} = \frac{\delta_{aq,i}}{D_{aq,i}} + H_i \frac{\delta_{g,i}}{D_{g,i}} \quad (3.4)$$

化学種  $i$  について、 $D_{aq,i}$  と  $D_{g,i}$  はそれぞれ水相と気相での拡散係数、 $\delta_{aq,i}$  と  $\delta_{g,i}$  はそれぞれの境界層の厚さを表す。

補足: Henry の平衡分配係数は、溶質濃度の関数である。このいわゆる「塩効果」については、付録 A.3 に詳述した。また、gasNaCl モジュールで扱っている。

### 3.3 電気化学的表面反応

電気化学的な表面反応は、radred モジュールの **Mpmz** クラスで扱い、radode モジュールにインポートしている。

燃料デブリと水溶液の界面は文献<sup>19),20)</sup>に記載されているような混合ポテンシャルモデルで記述されている。ただし、後述するように文献に記載されている実験データに適合させるために、いくつかの仮想的な処理をオリジナルのモデルに追加している。

#### 3.3.1 モデル原型

記号・表記

$i$ : 電流密度

$sign$ : 符号。アノードで +、カソードで -。

$n$ : 反応に関わる電子数

$F$ : Faraday 定数

$f$ : 表面分率

$k$ : 標準の電気化学反応定数

$C$ : 反応に関与する化学種。反応過程 **B** については、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、同 **C**、**D** については、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、同 **E** については、 $\text{O}_2$  である。

$m$ : 反応次数 ( $\text{CO}_3^{2-}$  以外は 1)

$\alpha$ : 移行係数

$R$ : 気体定数 (=  $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$T$ : 温度 (K)

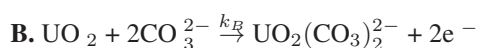
$E_{corr}$ : 腐食電位

$E_X^0$ : 反応 X の標準電位

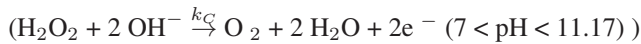
反応及び電流密度

界面電気化学反応は、アノード反応とカソード反応とからなる。

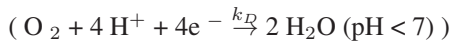
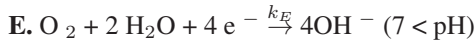
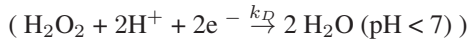
アノード反応において U(VI) が溶解する。その形態を、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、または、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$  と表示している。この電気化学反応モデルそれ自体では、溶解した U(VI) の化学種の同定は行わない。



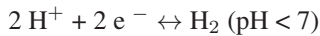
また、第 3 の陽極酸化プロセスとして、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の酸化がある。



カソード・プロセスとしては、 $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{O}_2$  の還元を考える。



補足: 上記の過程では、以下のような水素の電極反応は含めていない。これらの反応は、酸化還元電位からして  $\text{UO}_2$  腐食との結合は無視できると考えられる (付録 A.1.1 を参照)。



$E_0 \text{ (vs. SHE)} = 0.000 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log [\text{p}(\text{H}_2)]$

しかし、燃焼した  $\text{UO}_2$  上の電気化学プロセスにおいては水素による干渉が起これる。燃焼した  $\text{UO}_2$  に含まれる貴金属合金 (いわゆる  $\epsilon$  相) 析出物の関与する  $\text{H}_2(\text{aq})$  の分解による干渉が想定されている<sup>37)</sup>。後者のプロセスはまだ電気化学反応モデルに組み込めていない。当面、 $\epsilon$  相上の  $\text{H}_2(\text{aq})$  の分解は、4章の計算手法で述べるように、表面触媒反応の枠組みで扱っている。

界面電流密度は、プロセス X について以下のように与えられる。

$$i_X = \text{sign} * nF f_X k_X [C]^m \exp\left[\frac{\alpha_X F}{RT} (E_{\text{corr}} - E_X^o)\right] \quad (3.5)$$

ここで、*sign* は、アノード反応の場合は「+」、カソード反応の場合は「-」である。

$E_{\text{corr}}$  において、以下が成立する。

$$i_A + i_B + i_C + i_D + i_E = 0 \quad (3.6)$$

6つの未知数 (電流密度と  $E_{\text{corr}}$ ) に対する6つの方程式を解く。このようにして得られた個々の電流密度は、それぞれの化学種の表面流速を定める。

上記のモデルは、文献<sup>5),6)</sup>で議論されている燃焼  $\text{UO}_2$  の溶解現象の全側面をカバーできていない。しかし、現状では、表面電気化学反応を扱う *radred* モジュールを、放射線分解の均一系化学反応速度論解析を扱う *radode* モジュールと組み合わせるうえで、これらの詳細なメカニズムを十分には扱えない。

### 3.3.2 追加の仮說的取り扱い

オリジナルの混成電位モデルを、いくつかの点で以下のようにパラメトリックなフィッティングによって拡張した。

## pH の効果

pH の影響は、Clarence ら<sup>65)</sup> と、Sunder ら<sup>66)</sup> のデータに  $k_A$  をフィッティングすることでモデル化した。

Clarence らは、未照射  $\text{UO}_2$  の溶解挙動を、pH と  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度の関数として調べ、[図 3.1 \(top\)](#) に見るように、 $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液 ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-5} \text{ M}$ ) の流れの中での定常的な溶解速度、 $r_{diss}$  が、次式で表されることを見出した。

$$r_{diss}(\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}) = k_H[\text{H}^+]^{1.00 \pm 0.04} + k_0 + k_{OH}[\text{H}^+]^{-1.00 \pm 0.04} \quad (3.7)$$

ここで、 $k_H, k_0$  と  $k_{OH}$  は定数である。

Sunder らは、 $0.1 \text{ mol/L NaClO}_4$  水溶液に  $10^{-3} \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$  を加えた電極の腐食電位に対する pH の影響を調べた。pH の調整は、 $\text{HClO}_4$  または  $\text{NaOH}$  を加えて行った。pH=9.5 に対して選択した定数  $k_A$  を用いると、混合ポテンシャルモデルは、6~9.5 の限られた pH 範囲においてのみ、適切に  $E_{corr}$  を表現することができる ([図 3.1 \(bottom\)](#))。この pH 範囲は、Clarence らによる  $r_{diss}$  が一定となる pH 範囲と一致している。

溶解の pH 依存性は、水溶液中で優勢となるウラン化学種 ([図 3.2](#)) に関係していると考えられる。

暫定的に、radred モジュールの陽極反応 **A** に以下のパラメータを採用した。

$$pH > 9.5: k_A = k_A^\circ * 10.0^{(1.98 * pH - 18.81)}$$

$$9.5 \geq pH \geq 6.0: k_A = k_A^\circ * 10.0^{(0.76 * pH - 7.22)}$$

$$6.0 \geq pH: k_A = k_A^\circ * 10.0^{(-0.40 * pH - 0.26)}$$

このパラメータフィッティングの結果は、7.3 節に文献データとの比較 ([図 7.1 and 図 7.2](#)) に示した。

## $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度の影響

Sunder らは、 $\text{H}_2\text{O}_2$  電極の  $E_{corr}$  に及ぼす  $\text{UO}_2$  濃度の影響を調べ、濃度に依存しない領域があることを指摘している<sup>66)</sup>。これは、上記のアノード反応 **C** ( $\text{H}_2\text{O}_2$  の酸化) とカソード反応 **D** ( $\text{H}_2\text{O}_2$  の還元) のカップリングによる酸化還元緩衝 (REDOX buffering) が原因であると指摘している。REDOX バッファリング・メカニズムは、[図 3.3](#) の模式図で見ることができる。反応 **C** と **D** は、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$  の変化に対して同様に動き、かつ、アノード反応 **A** よりもはるかに高速である。このとき、 $E_{corr}$  は、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$  に依存しなくなる。

しかし、これが  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  の全範囲に当てはまるとすると、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$  の濃度に依存しない領域が広くなりすぎてしまうので、ここでは、界面酸化の速度定数である  $k_C$  が、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$  の関数であるという作業仮説を立てた。

1.  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  が十分に低い場合、 $\text{UO}_2$  表面の変化はまだ小さく、表面反応に影響を与えることはなく、過酸化水素の分解と  $\text{UO}_2^{2+}$  の加水分解のどちらも妨げられずに進行するであろう。この領域では、 $k_A$  及び  $k_C$  は暫定的に以下で表されるとする。

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) < c_{critical}(\text{H}_2\text{O}_2) : k = k^\circ * c_{critical}(\text{H}_2\text{O}_2) / c(\text{H}_2\text{O}_2), \quad (3.8)$$

2. U(VI) が十分に  $\text{UO}_2$  表面を覆うと、 $k_C$  は抑制される。

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) > c_{limiting}(\text{H}_2\text{O}_2) : k_C = c_{limiting}(\text{H}_2\text{O}_2) * k_C^\circ. \quad (3.9)$$

補足的なデータとしては、[図 3.4](#) に示した Sunder による U(VI)/U(IV) データがある<sup>66)</sup>。7.3 節に示すように、既存の文献データとの一致率が改善されたこと以外に、これらの電極反応速度の濃度依存性を正当化する根拠はない。

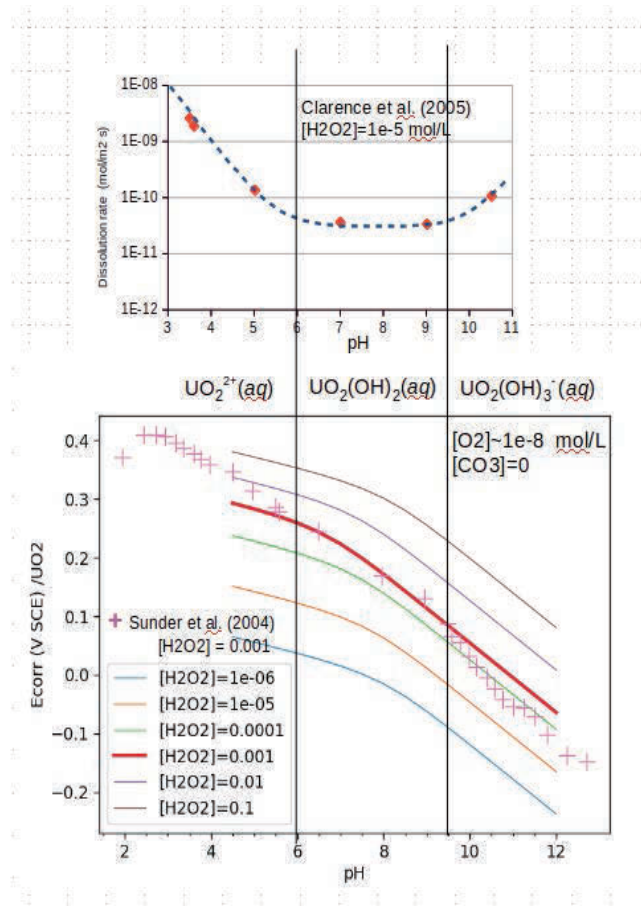


図 3.1 (top)  $H_2O_2$  水溶液流れの中での  $UO_2$  の定常溶解速度、 $r_{diss}$  ( $[H_2O_2]=10^{-5}$  M);(bottom) 0.1mol/L  $UO_2$  電極上の腐食電位。  $10^{-3}$  mol/L  $H_2O_2$  を用いた。

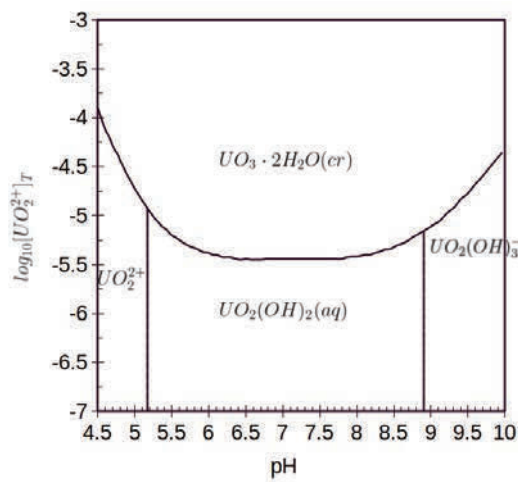


図 3.2  $CO_2$  が存在しない場合の  $25^\circ C$  における U(VI) 水酸化物の溶解度と定温状態図。溶解度を制限する固相は、metaschoepite (メタ・シェップ石:  $UO_3 \cdot 2H_2O(cr)$ ) と仮定されている<sup>4)</sup>。

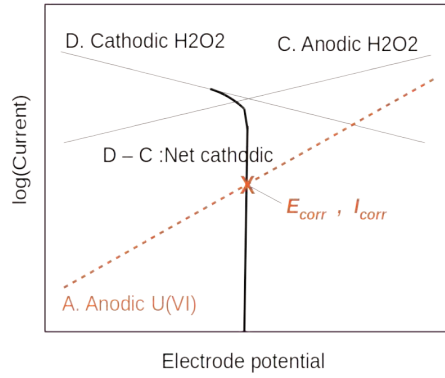


図 3.3 炭酸塩を含まない脱気水中の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の反応による REDOX バファリングの模式図。

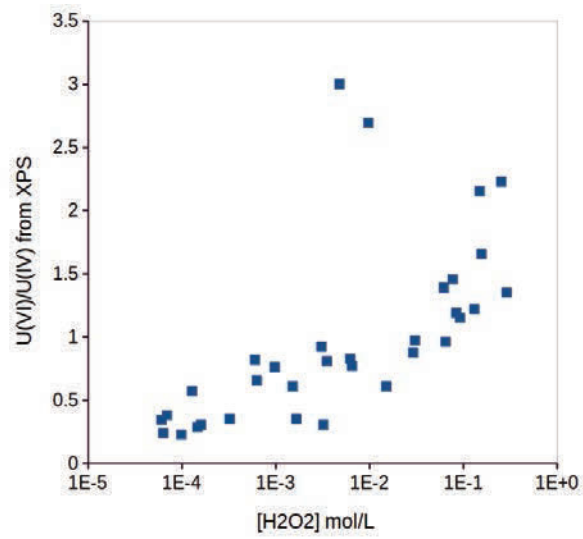


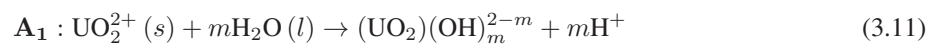
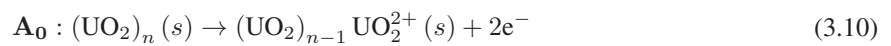
図 3.4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を含む 0.1 mol/L NaClO<sub>4</sub> 溶液に 20 分間浸漬した UO<sub>2</sub> 試料表面の U(VI)/U(IV) 比<sup>66)</sup>。

### CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> あるいは HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> の効果

アノード反応 **A** と **B** は、UO<sub>2</sub> の溶解過程の表現としては単純化されすぎている。

特に pH が 6 以上の場合、反応 **A** は 2 つの連続した反応で説明されるであろう (参照：付録 A.1)。

### 3.3.3 2 段階溶解プロセス

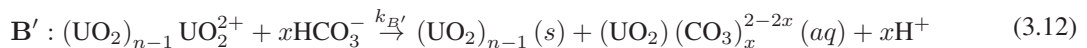


ここで、記号 "(s)" は固相化学種を示す。

補足:

- プロセス  $A_0$  は、2つのステップから構成されていると考えられるが、ここでは便宜上、2つのステップを1つの2電子移動ステップにまとめて表している<sup>68)</sup>。
- Shoesmith<sup>5)</sup> は、特に高ポテンシャル条件下で、 $(\text{UO}_2)_{n-1} \text{UO}_2^{2+}(s)$  層に開気孔や亀裂ができた場合、 $A_1$  による局所的な酸性度増加があり得ることを指摘している。このような、表面生成層内での事象については、まだ、radred モジュールでは扱えていない。

もし、水溶液中に炭酸塩と  $\text{H}_2\text{O}_2$  とが存在する場合、次のような溶解促進反応 ( $B'$ ) が、プロセス  $A_0$ <sup>68)</sup> に継起するであろう。炭酸塩媒体中の分布図 (図 3.5) を参考に、 $\text{pH}=6.5\sim 10$  において、



Hossain らは、炭酸塩濃度が十分に高くなると、見かけの速度定数  $k_{B'}$  が一定になり、これがプロセス  $A_0$  の真の速度定数と考えられるとした<sup>68)</sup>。

これらの観察結果を、電気化学的な速度定数に直ちに変換することは容易ではない。radred モジュールでは、 $k_A$  は炭酸塩濃度に比例して増加するが、ある上限値があるとしている。比例定数と上限値の両方の選択には、文献データのばらつきを考慮すると、少なからず恣意性がある。これらのパラメータフィッティングの結果は、 $\text{UO}_2$  溶解速度の文献データとの比較 (図 7.3) に示した。

補足: radred モジュールの Mpmz クラスでは、全炭酸濃度をパラメータとしている。

$$[(\text{CO}_3^{2-})_T] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

なお、radode モジュールでは、各計算ステップ前段でのそれぞれの濃度に応じて、 $[(\text{CO}_3^{2-})_T]$  の消費量を  $\text{CO}_3^{2-}$  と  $\text{HCO}_3^-$  とに振り分けている。

## ZrO<sub>2</sub> の効果

燃焼した  $\text{UO}_2$  では、核分裂生成物の酸化物として  $\text{ZrO}_2$  が生成される。軽水炉のシビアアクシデントでは、燃料被覆管の酸化により、 $\text{ZrO}_2$  が生成され、 $\text{UO}_2$  と混合される。 $\text{ZrO}_2$  は  $\text{H}_2\text{O}_2$  を分解することが知られている。この効果については、暫定的に、 $k_C$  が  $\text{ZrO}_2$  のモル分率 ( $Y_{\text{ZrO}_2}$ ) に応じて変化するとしてモデル化した。

$$k_C = (1 - Y_{\text{ZrO}_2}) * k_C^\circ + Y_{\text{ZrO}_2} * k_Z \quad (3.13)$$

パラメータ  $k_Z$  は、熊谷らによる  $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  の実験データの組成依存性を再現するように設定した (図 3.6 参照)。

実際には、 $\text{ZrO}_2$  の効果は、 $\text{UO}_2$  との混合状態 (固溶体か相分離しているか) の関数となるはずだが、現段階ではこれ以上の詳細なモデル化はできない。



[E<sub>H</sub>] = varied

[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>TOT</sub> = 10.00 mM

E<sub>H</sub> = 0.50 V

[UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>]<sub>TOT</sub> = 10.00 μM

[Na<sup>+</sup>]<sub>TOT</sub> = 10.00 mM

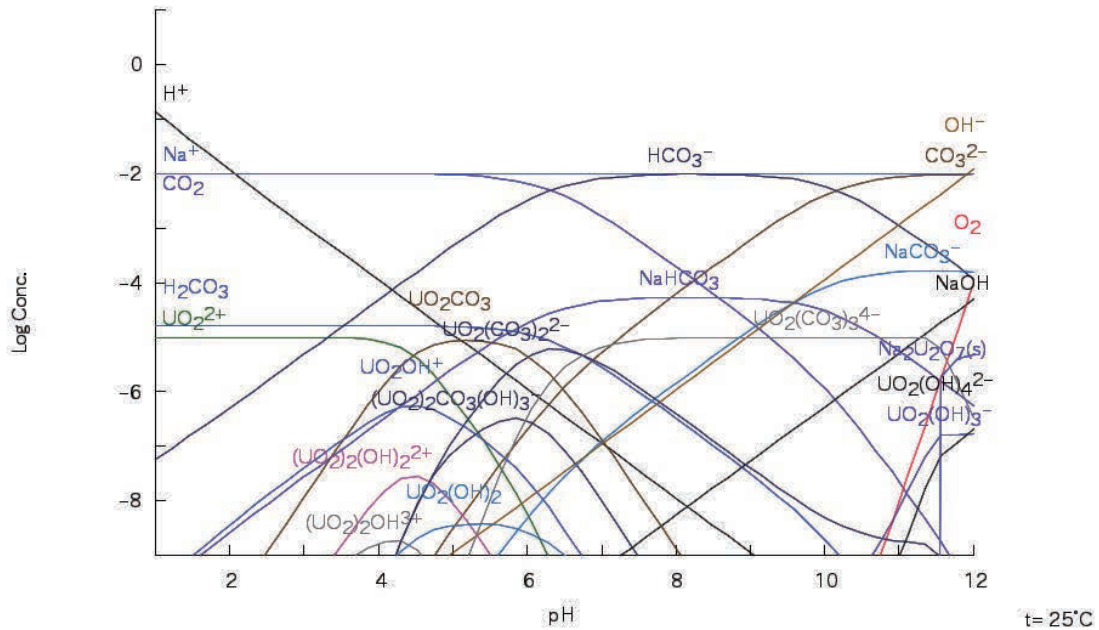


図 3.5 炭酸塩を含むときの組成分布の例。Spana<sup>2)</sup> を用いて計算した。

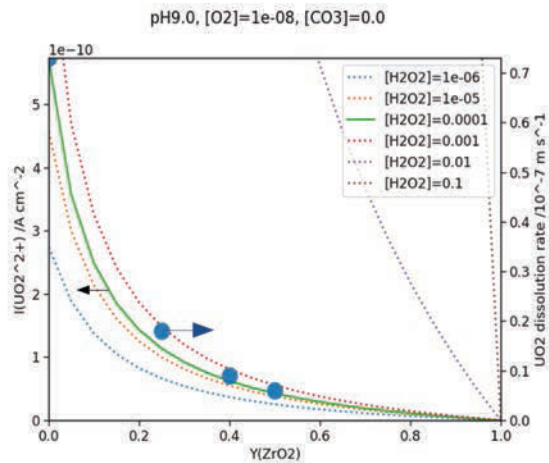


図 3.6 ZrO<sub>2</sub> モル分率 (Y<sub>ZrO<sub>2</sub></sub>) の影響。黒丸は文献<sup>67)</sup> の実験データを参照した。

### 3.4 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 溶解度と錯体

[U(VI)] が溶解度に近づくと、Noyes-Whitney 型の関係に従って溶解速度が低下するとした。

$$\frac{d[U(VI)]}{dt} \propto \left(1 - \frac{[U(VI)]}{[U(VI)]_{lim}}\right) \quad (3.14)$$

燃料表面 (図 3.7) 及び水中沈殿物 (図 3.8) のそれぞれについて、溶解度を Eh-pH- [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>T</sub> の関数としてあらかじめ計算した。

水溶液中の U(VI) 化学種の組成、すなわち、U(VI) 錯体の平均的な  $\frac{\text{OH}^-}{\text{UO}_2^{2+}}$  及び  $\frac{\text{CO}_3^{2-}}{\text{UO}_2^{2+}}$  の値は、あらかじめ計算しておき、モデルに組込んだ。pe=0.0 での例を図 3.9 に示す。

解析では、各計算ステップでの Eh-pH- $[\text{CO}_3^{2-}]_T$  の一時的なセットに対して、これらの事前に計算しておいたテーブルを内挿補間するようにした。

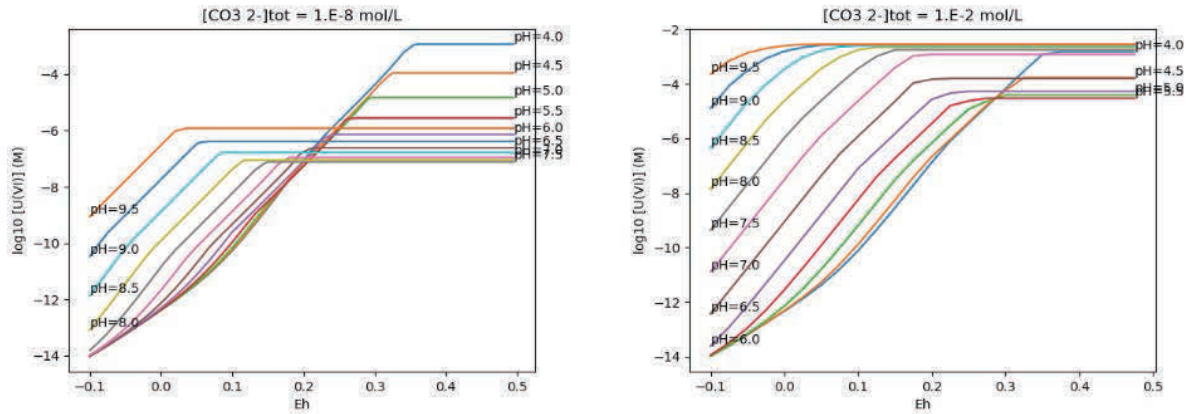


図 3.7 燃料表面での Eh-pH- $[\text{CO}_3^{2-}]_T$  の関数としての U(VI) 溶解度。ウラン酸化物は結晶性であると仮定し、 $\text{U}_3\text{O}_8$  生成を抑制して求めた (燃焼した  $\text{UO}_2$  では水溶液中酸化での  $\text{U}_3\text{O}_8$  生成は抑制される傾向にある)。

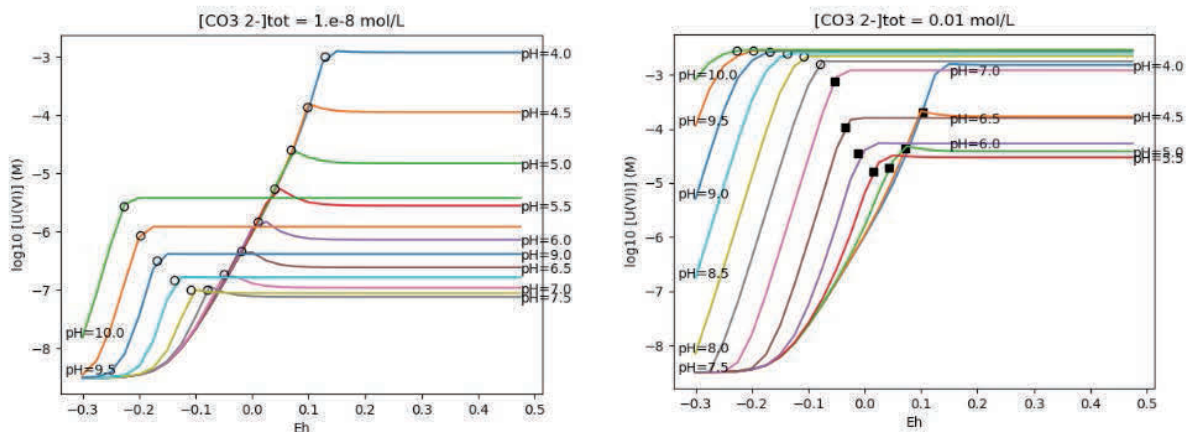


図 3.8 水溶液中の U(VI) の溶解度限界を Eh-pH の関数として表した。 $[\text{CO}_3^{2-}]_T$  が低い場合、沈殿物は、 $\text{UO}_2(am, hyd)$  とメタ・シェップ石 (metaschoepite,  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$ ) とから成るとした。白丸は、 $\text{UO}_2(am, hyd)/\text{metaschoepite}$  平衡により Eh(または、pe=16.9Eh) が緩衝されている状態を示し、黒四角は、 $\text{UO}_2(am, hyd)$  と  $\text{UO}_2\text{CO}_3(cr)$  (rutherfordine) との平衡に対応している。

### 3.5 燃焼燃料中のプルトニウムの挙動

文献<sup>9)</sup> 及び<sup>10)</sup> の熱化学的解析は、燃焼燃料からのプルトニウムや他のアクチノイドの溶出挙動の扱い方について、重要な示唆を与えてくれる。

燃焼した  $\text{UO}_2$  中のプルトニウムは、その溶解度に達するまで、 $\text{UO}_2^{2+}$  と調和的に溶解すると仮定すると、次式を得る。

$$[\text{Pu}] = \min(Y_{\text{Pu}} \times [\text{U(VI)}], [\text{PuO}_2(am, hydr.)]) \quad (3.15)$$

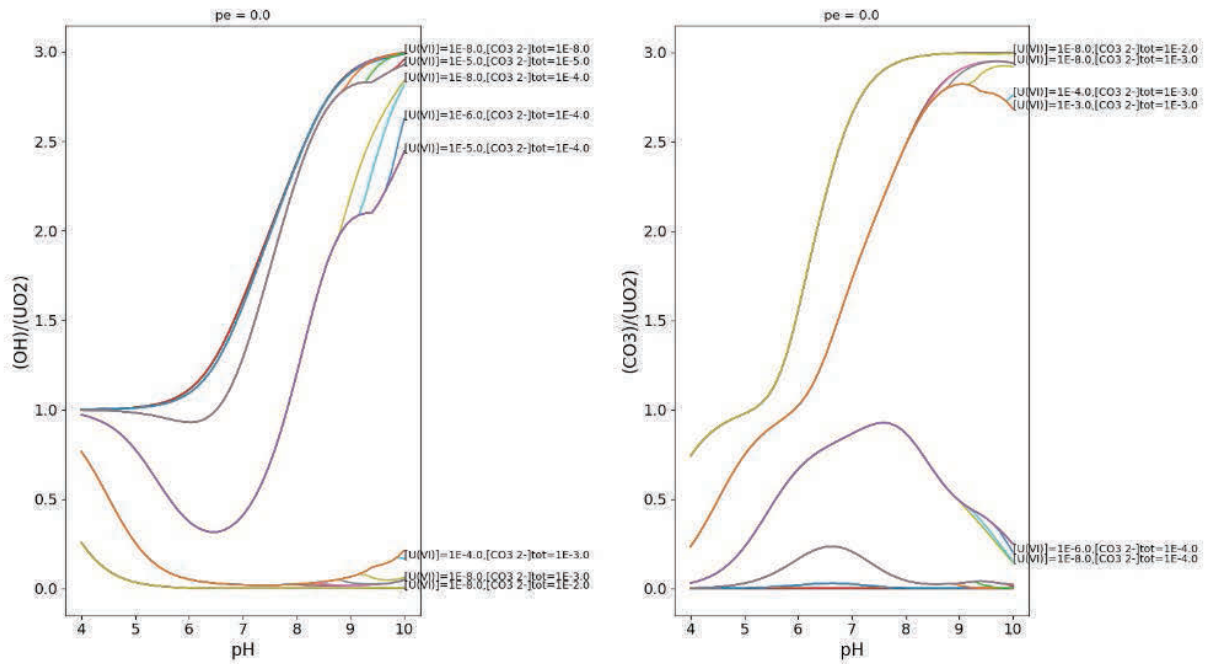
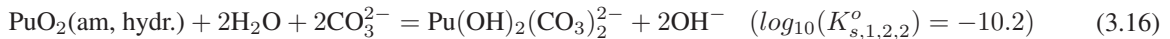


図 3.9 水溶液中の U(VI) 錯体の平均の  $\frac{OH^-}{UO_2^{2+}}$  及び  $\frac{CO_3^{2-}}{UO_2^{2+}}$ 。pe=0.0 における例。内挿補間用のデータテーブルは、 $pe \times [U(VI)] \times [CO_3^{2-}]_T \times pH = 9 \times 7 \times 7 \times 51$  個の点を含む。

ここで、 $Y_{Pu}$  は燃焼した  $UO_2$  中のプルトニウムのウランに対するモル比、 $[U(VI)]$  は水溶液中ウラン濃度、 $[PuO_2(am, hydr.)]$  はプルトニウムのアモルファス酸化物/水酸化物の水溶液中の溶解度である。

山口らのデータ<sup>12)</sup>を用いて文献<sup>11)</sup>で評価されているとおり、 $pH > 7$ における炭酸塩溶液中では、 $PuO_2(am, hydr.)$ の溶解度は、以下の平衡で決定されるであろう。



また、



プルトニウムの溶解度は Eh-pH- $[CO_3^{2-}]_T$  の関数として事前に求めておき、Eh-pH- $[CO_3^{2-}]_T$  の時間変化にしたがって、上記の式で \*pusols\* モジュールによって評価するようにした。

実際には、いくつかの文献では、炭酸塩濃度の低い溶液中のプルトニウムの見かけの溶解度は、図 3.10 よりもはるかに高くなることが示されている。Cera ら<sup>10)</sup>の解析では、酸化プルトニウムの溶解度を決定する固相化学種は  $Pu(OH)_4(am)$  であることが示唆されている。

文献<sup>10)</sup>の仮定にしたがう場合には、 $Pu(OH)_4(am)$  の溶解度の上限値<sup>13)</sup>を用いて、図 3.11 を求める。このとき、 $PuO_2(am, hydr.)$  は抑制する。

しかし、炭酸塩濃度の高い溶液では、溶解度制限固体を  $Pu(OH)_4(am)$  とすると、溶解度が高くなりすぎてしまう。したがって、それぞれの条件において溶解度を制限するプルトニウム酸化物・水酸化物相をどのように定義するかが残された難しい問題である。

いずれにしても、ほとんどの実用的なケースでは、溶液の pH は 7-9 である。metaschoepite 沈殿物による REDOX 緩衝作用を考慮すると、プルトニウムの溶解度の限界は、低炭酸塩溶液では  $10^{-8}$  mol/L 程度、高炭酸塩溶液では  $10^{-7}$  mol/L 程度になると予想される。

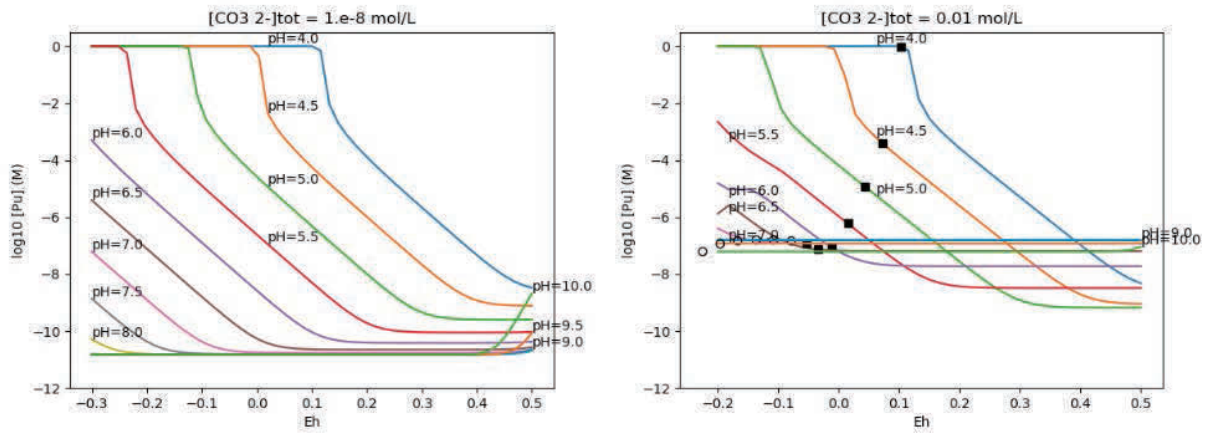


図 3.10 溶解度を決定する固相が  $\text{PuO}_2(am, hyd)$  であると仮定した場合のプルトニウムの溶解度。白丸は、Eh(または、 $pe=16.9Eh$ )が  $\text{UO}_2(am, hyd)$  と *metaschoepite* との平衡で緩衝されている状態を示す。黒四角は、 $\text{UO}_2(am, hyd)$  と  $\text{UO}_2\text{CO}_3(cr)$  の平衡状態に対応する。

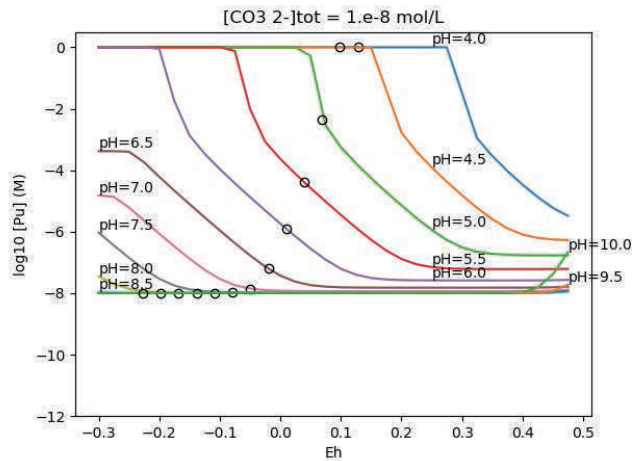


図 3.11 炭酸塩含有量の少ない溶液中で溶解度制限固体を  $\text{Pu}(\text{OH})_4(am)$  と仮定した場合のプルトニウムの溶解度。計算には、 $\text{Pu}(\text{OH})_4(am)$  の溶解度の上限値を用いた<sup>13)</sup>。白丸は、Eh(または、 $pe=16.9Eh$ )が図 3.8 のような  $\text{UO}_2(am, hyd)$ /*metaschoepite* 平衡で緩衝されている状態を示す。

## 4 計算手法

### 4.1 概要

図 4.1 に *fdradc* を構成するモジュールのフローチャートを示す。また、表 4.1 に *fdradc* を構成するモジュールの主な Class を示す。

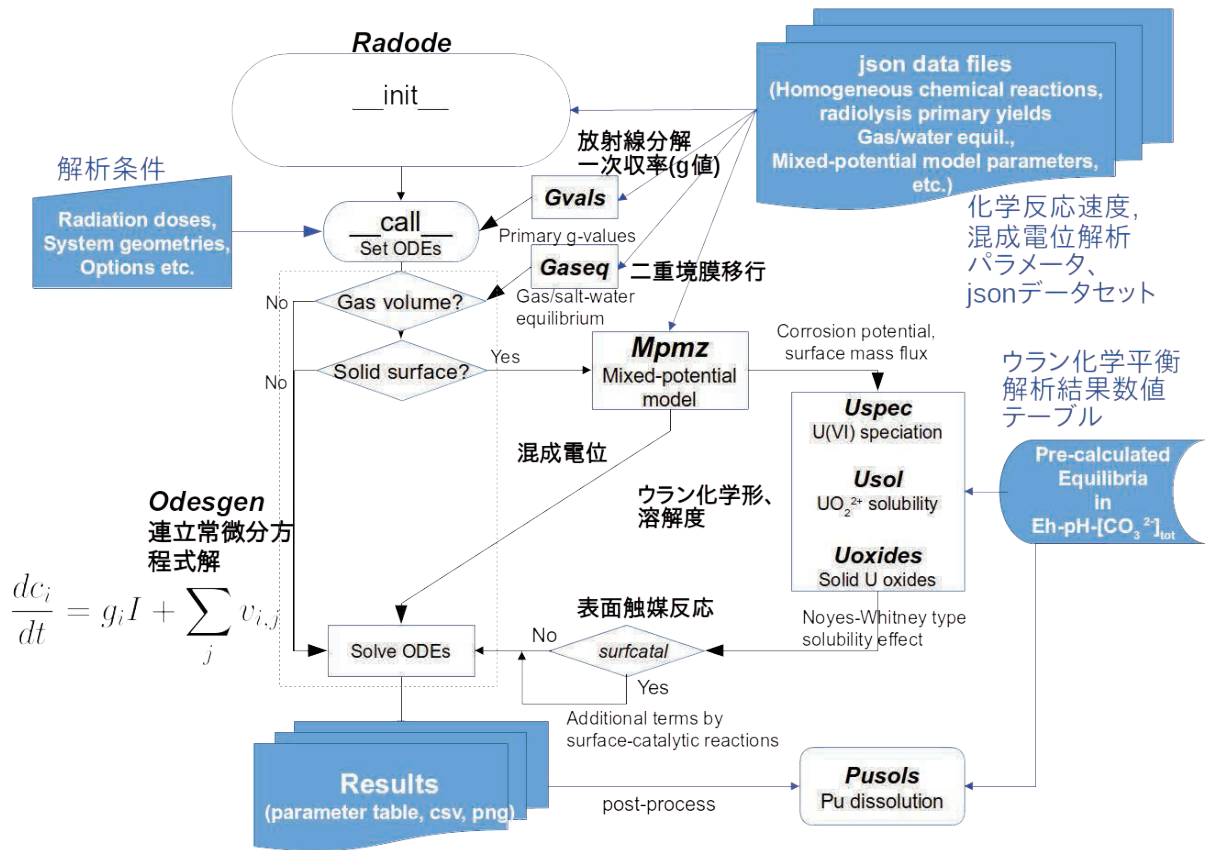


図 4.1 *fdradc* を構成するモジュールのフローチャート。主な python class の名称を太字イタリックで記してある。

表 4.1 fdradc を構成するモジュールの主な Class

モジュール	クラス	備考
radode	Radode	計算の流れを制御。
gaseq	Gaseq	気液平衡条件を決定。
g_pH	Gvals	(塩) 水の放射線分解の一次生成速度。
odesgen	Odesgen	常微分方程式を設定し解く。
radred	Mpmz	混成電位解析。
uo2spec	Uspec	水溶液中 U(VI) の平均の $(OH^-)/(UO_2^{2+})$ 及び $(CO_3^{2-})/(UO_2^{2+})$ 評価。
usol	Usol	水溶液中の $UO_2^{2+}$ の溶解度評価。
uoxides	Uoxides	所定の表面条件でのウラン酸化物相の同定。
pusols	Pusols	プルトニウム挙動の評価 (ポスト・プロセス)。

## 4.2 常微分方程式 (ODE) の解法

放射線分解に継起する均一反応に加えて、2重境膜ガス放出モデル及び表面電気化学反応を含む連立 ODE を `scipy.integrate.odeint` または `scipy.integrate.ode` のいずれかを用いて解く。現在のところ、`ode` をデフォルトとし、`odeint` をオプションとしている。

`odeint` を使う場合は、Scipy 2017 codegen tutorial<sup>(62)</sup> で説明されている手順に従って、SymPy で生成された C コードに変換し、Cython でラップしている。

$UO_2$  表面反応を含む場合は、`ode` で、`integrator` に `vode` を用いた方が、速度は少し遅くなるが、安定して解が得られるようである。

$UO_2$  表面反応、すなわち、酸化による  $UO_2$  溶解と、 $H_2O_2$ ,  $(CO_3^{2-})_T$  ならびに  $O_2$  の消費は、ODE 積分の各時間ステップで評価される (図 4.2)。時間ステップに `logspace` を選択した場合、このフィードバックの頻度は結果にそれほど顕著な影響を与えないようであるが、頻度を変えた計算による確認を必要とする。

補足: オプションとして、表面触媒反応を、2.2 節 GUI コントロールパネル に示したように、化学反応の ODE セットに組み込むことができる。例えば、次のような金属酸化物を触媒とした、水酸化ラジカル ( $OH^-$ ) への分解は、金属カチオンが最も高い酸化状態にある  $ZrO_2$  で典型的に起こる<sup>(14)</sup>。



$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_2 \left( \frac{S_{catal}}{V_{liq}} \right) [H_2O_2], \quad (4.2)$$

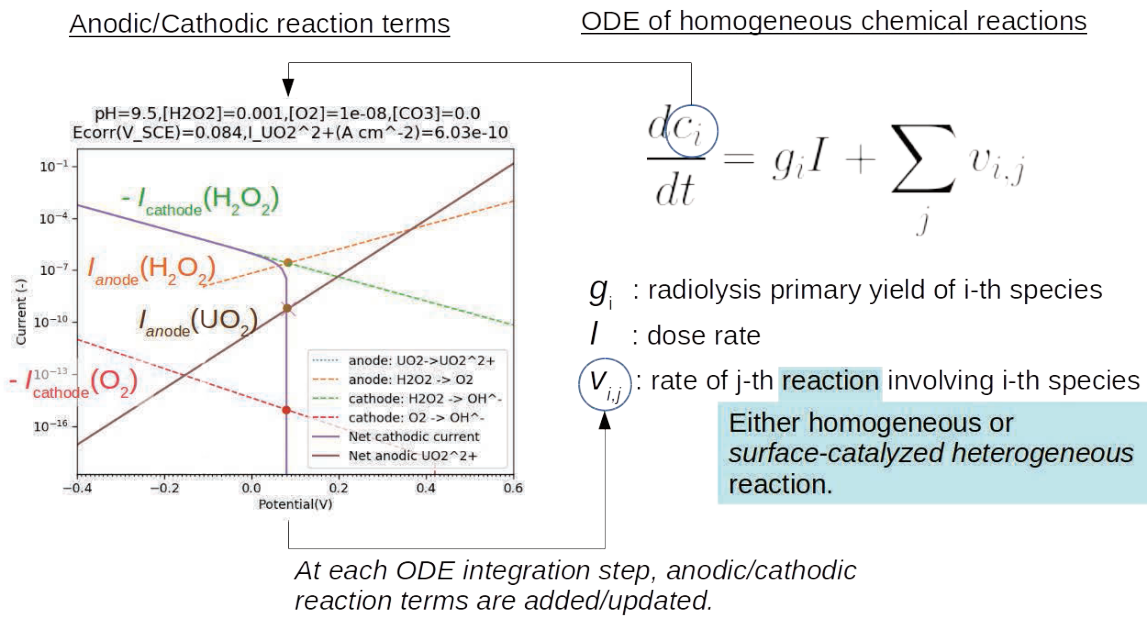


図 4.2 表面反応の混合電位解析と組み合わせた ODE の自動生成と解法。

ここで、 $S_{catal}$  は触媒固体の表面積、 $V_{liq}$  は接触する液体の体積である。  $\frac{S_{catal}}{V_{liq}}$  は各計算において慎重に定める必要がある。

### 4.3 ゼロ次元反応槽の結合

radode モジュールでは水溶液系の体積は 2 つのセグメントに分割することができる (図 4.3)。各体積はゼロ次元の反応槽とみなされる。それぞれの反応槽内部で化学反応は独立して進行するが、反応槽間の物質交換はユーザーの定める物質移行速度にしたがって行われる。

**照射体積 (Irradiated Volume)** :  $UO_2$  または  $(U,Zr)O_2$  と直接接触する水溶液の体積。モンテカルロ法による放射線輸送解析により、線量率や照射体積の大きさを決定することができる (例えば、6.2 節に述べる PWR 燃料試片を用いた SKB データの解析や、付録 B fdpbc による線量率評価を参照)。次ページの補足も参照のこと。)

ここでは主に、 $^{90}Y$  の減衰により決定される水中の  $e^-$  飛程を考慮した。水中での  $\alpha$  飛程は、 $\beta$  の飛程に比べて桁数小さい。水系媒体では成分の拡散による混合時間が解析対象時間に比べて短いことを考慮して、 $\alpha$  飛程にかかわる体積をこの照射体積からは分離して扱っていない。

**バルク体積 (Bulk volume)** : 上記照射体積の外側で気相と接触している可能性のある水溶液体積である。ほ

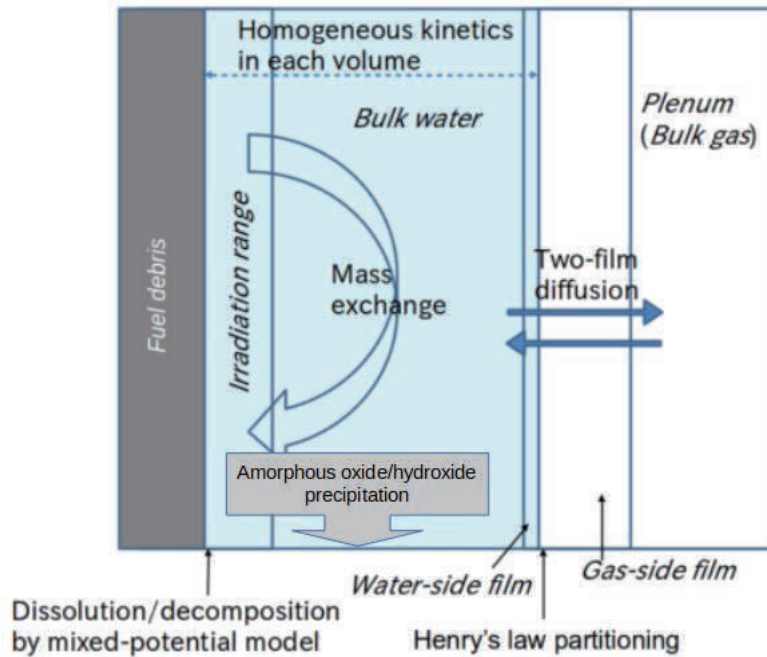


図 4.3 化学反応系をゼロ次元反応槽の連結として扱う。

ば  $\beta$  線の飛程外にあるが、浸漬された固体や環境からの  $\gamma$  線を受けることがある。

水溶液中の化学種は、ユーザーが定義したパラメータ (体積間物質移行) によって 2 つの体積間で交換される。

---

補足:  $\gamma$  線照射では、浸漬された固体体積の割合が大きい場合、固体マトリックスから水溶液中への二次電子が大きな線量要因となることに留意する必要がある。

---

## 4.4 拡散の数値解析

数値拡散解析は上記の解析には組み込まれていないが、物質移行パラメータを評価するなどの際に使用することができる。1次元の数値拡散解析は、radred モジュールの Rrdif class を用いることで実行可能である。 $H_2O_2$  の水中での拡散が陽解法を用いて解析される。

Rrdif class では、 $\alpha$  線量のみを考慮して、 $UO_2$  の溶解と表面反応による  $H_2O_2$  の消費とを扱っているので、 $^{238}Pu$  や  $^{233}U$  などの  $\alpha$  エミッターをドーブした非照射燃料を用いた実験との比較にも用いることができるであろう。

水中の  $\alpha$  粒子の飛程は約  $40\mu m$  なので、数値解析の空間格子は、Forward-Time Variable-Space (FTVS) 法<sup>69)</sup>を用いて生成している。すなわち、グリッドの間隔は、固体表面からの距離に応じて大きくなる。

$$\Delta x_j = \Delta x_{j-1}(1 + k_{grid}\Delta x_{j-1}) \quad (4.3)$$

$k_{grid}$  を変化させることによって、さまざまな種類の非一様グリッドを生成することができる。このような可変グリッドの生成方法を「k メソッド」と呼ぶ。



## 5 データセット json ファイル一覧

解析のためのデータセットを入れた json ファイルを **json** ディレクトリに置いた。表 5.1 にデータセット・ファイルのリストを示す。均一反応方程式のセットでは、特に指定しない限りデフォルト・セット (付録 C) が用いられる。それ以外のデータセットもオプションとして選択できる (図 2.2)。

表 5.1 データセットの json ファイル・リスト

ファイル名	概要	備考
<i>radiolysis.json</i> etc.	均一反応方程式のセット (標準、オプション)	デフォルト・セット (付録 C) 参照。
K.json etc.	均一反応の速度定数	H-O 系については温度依存性含む。 その他の元素を含む反応については室温の値のみ。 デフォルト・セット (付録 C) 参照。
g_AECL2009.json	$\gamma, \beta$ 線の G 値 <sup>17)</sup> 。	温度依存性含む。
g_alpha.json	$\alpha$ 線の G 値 <sup>18)</sup> 。	温度依存性含まず。
g_Alpha_Cl.json	$\alpha$ 線 G 値の塩化物水溶液系への拡張 <sup>7), 61)</sup> 。	温度依存性含まず。
mpm.json	UO <sub>2</sub> 混成電位 解析のパラメータ <sup>19), 20)</sup> 。	pH 依存性を含めた (電気化学的表面反応 (3.3 節) 参照)。

次のページに続く

ファイル名	概要	備考
UO2_H2O2.json	その他の酸化物反応 パラメータ。	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> に対する ZrO <sub>2</sub> のみ使用。
H2O_property.json	水の密度等。	
gas.json	Henry の分配係数、 気体分子拡散係数、 他。	IUPAC SOLUBILITY DATA SERIES <sup>15),39)</sup> . 文献 <sup>16)</sup> も参照した。
UO2_dissolution_refer- ences.json	UO <sub>2</sub> 溶解反応 参考文献データ・リスト。	

---

補足: G 値の pH 依存性については、文献<sup>21)</sup> のシミュレーション結果を用いている。同報告中の図から読み取った値を、**json** ディレクトリの csv ファイルに格納した。ただし、これまでのところ、限られた文献データの再現において、このオプションを利用しても顕著な改善は見られていない。

---

## 6 解析事例

UO<sub>2</sub> の炭酸水素塩/炭酸塩系での放射線分解は、私たちの直接的な関心事ではないが、使用済み核燃料の処分に関連して、文献データの多くは、重炭酸/炭酸塩系や高濃度塩化物系で得られているため、これらの系での事例を採って解析を試みた。燃料デブリの管理の観点で、以下の事例で取り上げるような H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と陰イオン（ホウ酸塩イオンなど）とが反応してペルオキシアニオン (peroxoanion) が生成する過程などは無関係とは言えない。

### 6.1 解析事例 1: 過酸化水素を含む重炭酸/炭酸水溶液中の UO<sub>2</sub>

#### 6.1.1 文献データの概要

Zhu 等は模擬燃焼燃料 (SIMFUEL, 3% 燃焼度相当) ディスクを過酸化水素を含む重炭酸/炭酸水溶液中に浸漬した<sup>49)</sup>。

実験は単一セルの容器 (40ml) を用いて行われた。焼結した SIMFUEL ディスクを研磨したものを電極とし、NaHCO<sub>3</sub> (0.005 - 0.05 mol/L) 及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.001 mol/L to 0.02 mol/L) を含む 0.1 mol/L NaCl 溶液に浸漬した。試験水溶液はアルゴンガス注入により、脱気した。脱気処理は試験中を通して継続した。

ただし、この論文では、セルの幾何学的詳細、燃料ディスクのサイズと表面積（幾何学的、BET）、脱気ガス流量、脱気方法などは示されていない。

#### 6.1.2 モデル解析

解析上ではいくつかの難点がある。

- 脱気効果。アルゴンガスによる脱気処理は気液平衡に影響する。炭酸塩系では、CO<sub>2</sub> の気液分配が特に重要であり、これがペルオキシモノカーボネートアニオン (HCO<sub>4</sub><sup>-</sup> と CO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) の生成と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の均一分解の速度を決定する。炭酸/重炭酸-過酸化水素系でのペルオキシモノカーボネートアニオンの生成に関するモデルについては、付録 A.5 に記載した。
- $\frac{S_{solid}}{V_{liq}}$  の定義。電気化学反応や表面触媒反応の解析には、接触液量に対する固体表面積の比率が必要である。溶液中の固体粒子懸濁液の場合、パラメータとしては見かけの  $\frac{S_{solid}}{V_{liq}}$  で十分だが、1枚のディスクをより大きな体積の溶液に浸す場合、水溶液体積を接触領域の体積とバルクの体積とにどのように分けるかが問題となる。これには脱気処理も影響するであろう。
- UO<sub>2</sub> の電気化学的（酸化）溶解と、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の表面触媒的分解の表面積は異なるかもしれない。しかし、触媒反応に見かけの速度定数を用いることで、この違いを無視することができる。さらに難しいのは、

ウランの REDOX プロセスと  $\text{H}_2\text{O}_2$  の表面分解生成物 ( $\text{OH}\cdot$  etc.) の相互作用をモデルに組み込むことである。

モデル解析では、ガス注入脱気処理そのものを扱うことはできない。その代わりに、 $\text{UO}_2$  を浸漬しない実験において、重炭酸塩含有系で  $\text{H}_2\text{O}_2$  が均一分解するという実験データを再現できるように、 $\text{CO}_2(\text{aq})$  を効率的に除去できる  $\frac{V_{\text{plenum}}}{V_{\text{water}}}$  を設定した。もし、 $\text{CO}_2(\text{aq})$  の除去効率が低ければ、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解速度は大きくなりすぎる結果となる。このようにして、まずパラメータ  $\frac{V_{\text{plenum}}}{V_{\text{water}}}$  を定めた。

$\text{UO}_2$  ペレットを同じ条件の溶液に浸した場合、溶解速度は  $\frac{S_{\text{solid}}}{V_{\text{liq}}}$  で決まる。また、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の過剰分解は  $k(\frac{S_{\text{catal}}}{V_{\text{liq}}})$  で決まる。 $k(\text{cm s}^{-1})$  は、仮想的な表面触媒反応の速度定数である。



補足:  $\text{UO}_2$  表面で触媒反応により生成するとした  $\text{OH}\cdot$  は、直ちに  $\text{UO}_2$  と反応するはずである。この反応はこの事例解析では無視しているが、6.2 節で再度検討する。

ここでは、 $\frac{S_{\text{catal}}}{V_{\text{liq}}}$  と  $\frac{S_{\text{solid}}}{V_{\text{liq}}}$  とを同じ値とし、その差異を見かけの  $k$  で吸収するものとした。

モデル計算の結果を図 6.1 に示す。また、解析パラメータを図 6.2 に示す。図 6.3 は炭酸系化学種の濃度変化である。

これらの解析は実験データを良く再現しているが、単純に (1) の反応による  $\text{OH}\cdot$  が水相に入ることを仮定している。この仮定は正しくないが、溶存ウラン濃度や  $[\text{H}_2]$  を用いた実験を検証する次節「解析事例 2」でさらに議論する。

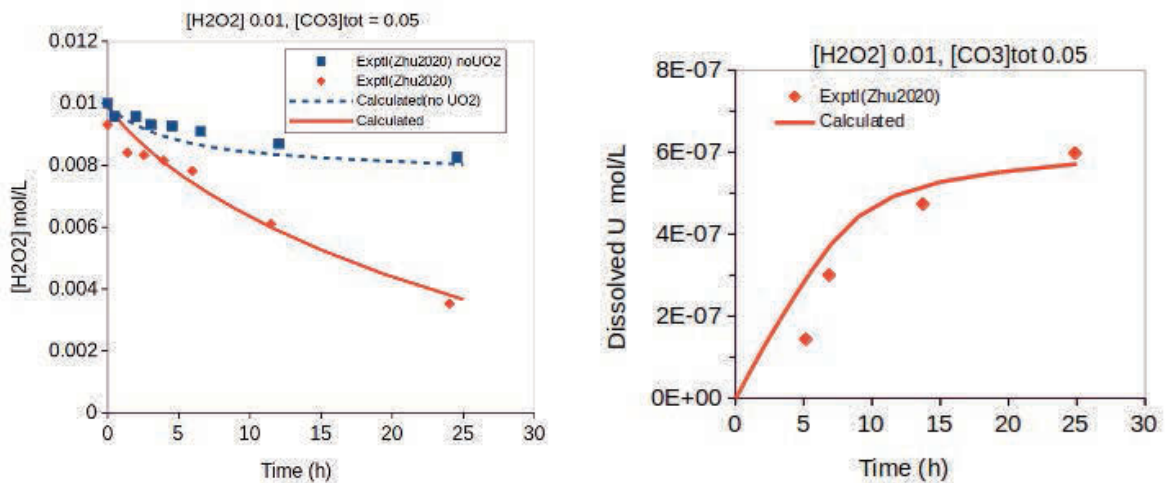


図 6.1 実験データとモデル解析との間での  $\text{H}_2\text{O}_2$  (左) と溶存ウラン (右) の濃度変化の比較。水溶液組成:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.01 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{CO}_3]_{\text{tot}} = 0.05 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 9.7$

補足:  $\text{UO}_2$  のペルオキシモノカーボネートアニオンによる酸化についてはほとんどデータがない。 $\text{HCO}_4^-$  による  $\text{Eu(II)}$  の  $\text{Eu(III)}$  への酸化については、測定例がある<sup>22)</sup>。当面、電気化学反応を評価するうえでは、 $[\text{CO}_3]_{\text{tot}} + [\text{CO}_4]_{\text{tot}}$  を、 $[\text{CO}_3^{2-}]$  とみなしている。

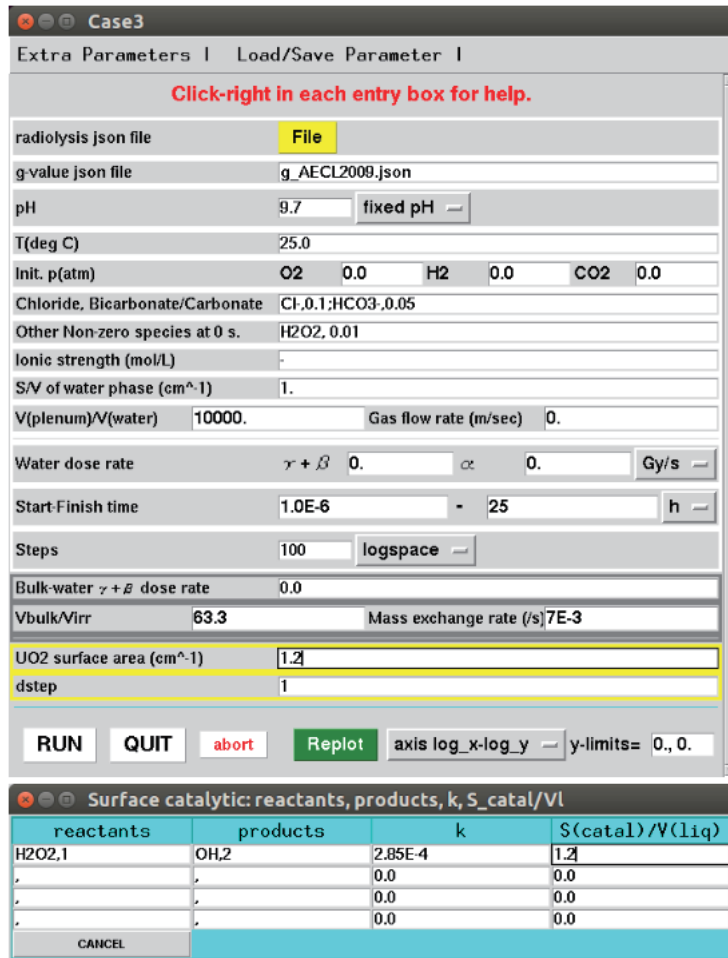


図 6.2 GUI コントロールパネルのパラメータ。 エントリー "UO<sub>2</sub> surface area" は、 $\frac{S(UO_2)}{V_{liq}}$  と定義している。

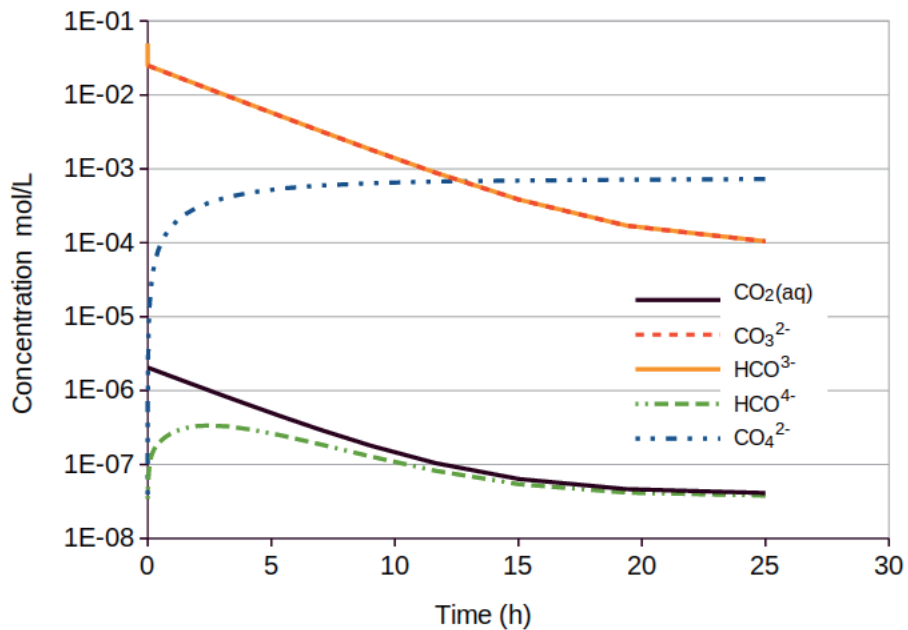


図 6.3 炭酸系化学種の濃度変化を計算。一部は脱気処理で系から除去されている。Zhu 等の実験<sup>49)</sup>では炭酸系化学種は測定されていない。

### 6.1.3 パラメータ $k$ 及び $\frac{S_{solid}}{V_{liq}}$ 評価の妥当性について

パラメータ  $k$  及び  $\frac{S_{solid}}{V_{liq}}$  は、恣意的なフィッティング・パラメータであってはならない。実験条件詳細が不明なので、 $S(\text{UO}_2)$  は  $\pi \cdot 0.5^2 \text{ cm}^2$  にほぼ等しいとした。

ここでは、実験データをフィッティングできる  $k$  と水溶液接触体積  $V(\text{contact})$  ならびに  $S(\text{UO}_2)$  の組み合わせを調べた。

$$k = 2.85 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1} \quad (6.2)$$

が、 $V(\text{contact})$  と  $S(\text{UO}_2)$  の様々な組み合わせにおいて妥当なフィッティング結果を示した。図 6.4 に示す組み合わせが図 6.2 に示すのと同様な解析結果を与えた。このことから、ここでの  $S(\text{UO}_2)$  の設定は大きくは外れていないと判断した。

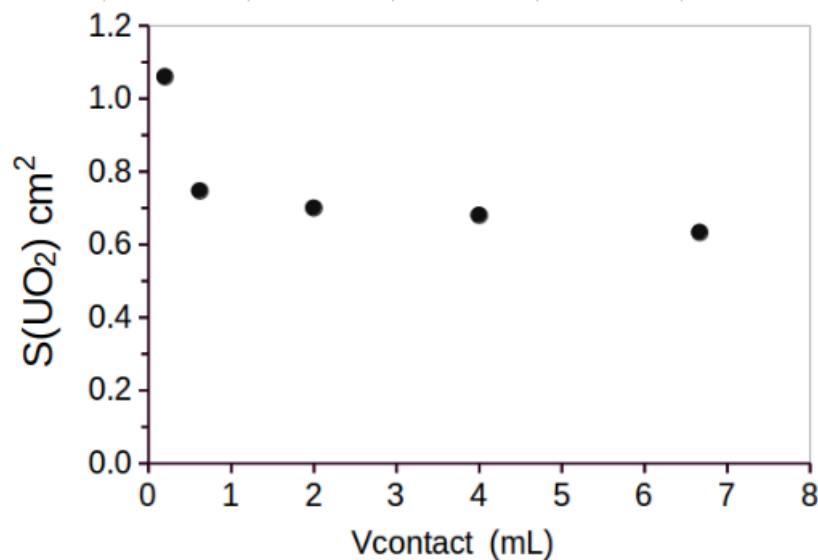


図 6.4  $S(\text{UO}_2)$  and  $V(\text{contact})$  の関係 (水溶液体積 40 mL)。

## 6.2 解析事例 2: PWR 燃料試片を用いた SKB データの解析

6.1 節の解析事例 1 では、放射線照射はなく、雰囲気中の水素分圧も無視できる条件での  $\text{UO}_2$  の挙動について、文献データを分析した。本節では、照射された  $\text{UO}_2$  を重炭酸水溶液中に浸漬したときの放射線分解による水素、酸素の生成と、ウラン、プルトニウムの挙動を解析する。

当該試験とは独立に推定したパラメータが、照射済み燃料片の試験結果を適切に再現できるかどうか、本節の検討の主な目的である。

### 6.2.1 試験の概要

#### 試料と試験条件

SKB (Svensk Kärnbränslehantering AB) のために行われた、この試験では、燃焼度 40 GWd/tHM の PWR 燃料から採取した試片が用いられた。

最初の一連のテスト<sup>24)</sup>は1995年に始められた。試験は時分割的に1000時間まで行われた。試片は、1977年から1983年に平均線出力18kW/mで照射されたPWR燃料棒(ID: Ringhals DO-7-S14)から採取したものである。燃料片を総容量約60mlの石英容器に入れ、そこに30mlの溶液を加えた。燃料片の重量は各容器で約2gであった。時間を置いてガスと溶液とが分取・分析された。H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度、ウランその他の放射性核種の溶液中濃度が測定された。

長期の浸漬試験<sup>10)</sup>では、1.04 ± 0.04 gの燃料片を、30 mlの溶液とともに60 mlの容量のアンフルに封入した。この燃料片は短期試験と同じ燃焼度(40 GWd/tHM)であるが、第1シリーズの実験で使用されたものとは異なる燃料棒からのものようである(ID: Tvalivsstaven 33-25046と記されている)。この燃料棒の照射履歴は報告されていない。アンフルは1999年末から397日から917日の間、保管された。その後、2001～2003年にアンフルが開封された。

どちらの実験シリーズでも、試験溶液はAGA 5.7品質のアルゴン(0.5ppm以下の酸素濃度)でパージされたMillie-Q精製水から調製された。

サンプルの放射性物質のインベントリはEriksenら(1995)<sup>23)</sup>によって報告されている。同じインベントリの数値がBrunoら(1999)<sup>24)</sup>によって報告されている。燃料を回収してからBrunoらが報告した実験までの燃料サンプルの冷却時間は示されていない。Brunoらの論文に記載されている<sup>137</sup>Cs放射能と<sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs放射能比(図6.5)は、1995年頃の試験開始を裏付けるものである。しかし、報告されている<sup>125</sup>Sb放射能は、冷却時間を考慮すると、2桁ほど高すぎる値となっており、誤植が疑われる。

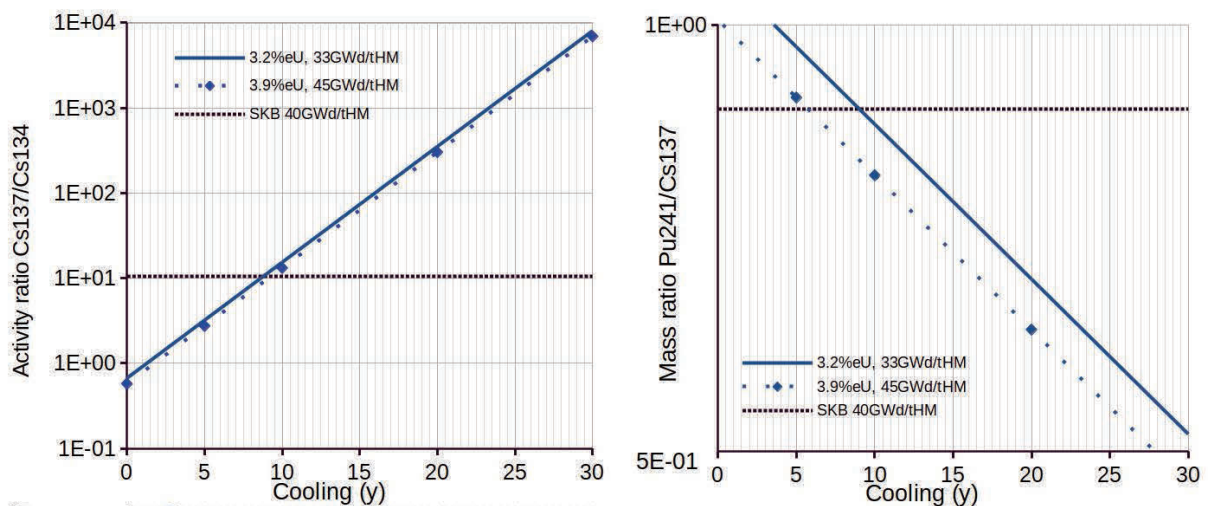


図 6.5 放射能比 <sup>137</sup>Cs/<sup>134</sup>Cs(左)による冷却時間評価。

図 6.5 で質量比 <sup>241</sup>Pu/<sup>137</sup>Cs(右)は、プルトニウムの含有量が炉心やペレット内で大きく変化するため、燃焼度や冷却時間の指標としては信頼性が低い。青い線は安藤と高野<sup>25)</sup>の解析結果に基づく。SKB テストサンプルの冷却時間を評価するために、PWR UO<sub>2</sub>を33GWd/tHMに880日、45GWd/tHMに1,200日照射した場合の比率をSKBレポートのものと比較している。

### SKB 試験結果

NaHCO<sub>3</sub>水溶液を対象としたSKB試験結果は下記のようなであった。

- [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]は1,000日間にわたり、極めて低い水準を保った。すなわち、放射線分解で生成した過酸化水素の分解反応を促進する因子があった。

- 水素と酸素の濃度推移は、互いに似た傾向を示した。時間とともに濃度が上昇し、それぞれの飽和レベルに到達した。
- 各アクチノイド元素(ウラン、プルトニウム、ネプツニウム)の水溶液中濃度は、初期に増加した後、それぞれの飽和状態に近づいた。溶液中のUに対するPu及びNpの濃度比は、燃料中のインベントリーの濃度比よりも低かった。PuとNpの挙動は二次的な固相析出に支配されていると考えられた。熱力学的な解析は文献<sup>9),10)</sup>に示されている。

補足: 40日未満の短期のSKB試験では、試験容器から不定期に溶液を取り出していた。そのため、ガス/溶液の体積比は時間とともに増加した。しかし、以下の解析では、気体と溶液の体積比が一定として行った。40日までの測定結果を報告しているSKBの1999年のレポート<sup>24)</sup>には、気相中の $H_2(g)$ と $O_2(g)$ の数値が表示されている。文献<sup>10)</sup>の1000日までの長期結果は、水溶液中の濃度のみが図として与えられている。ここではそれらの図から、グラフィカル・ディジタイザによって数値を読み取った。試験では、気相中濃度を分析し、溶液中の濃度[X]は以下の式で推定された。

$$[X] = C_{gas} * 10^{-6} * K_H,$$

ここで、 $C_{gas}$ は気相濃度(ppm)、 $K_H$ は1気圧、25°CにおけるHenry則定数である( $H_2$ について $K_H = 7.11E-4 \text{ mole-dm}^{-3}$ 、 $O_2$ について $K_H = 1.26E-3 \text{ mole-dm}^{-3}$ が採用されている)。

Ceraら<sup>10)</sup>は、水溶液中の $[H_2]$ と $[O_2]$ のみを示しており、これはガス分析から導出されたものと考えられるので、以下では上の式を用いて、気相中の $H_2$ と $O_2$ の濃度を求めたものを解析結果と比較した。

## 6.2.2 モデル解析

### 水溶液中の線量率分布

実験では、円筒形の容器の底に、総重量が約2gの $UO_2$ 試片を置いた。水の量は30mlとされているが、容器の寸法は記載されていない。

放射線分解の解析では線量率分布が重要である。ここでは、付録B *fdpbc*による線量率評価に記したように、Geant4を用いた推定を行った。図6.6は、水深に沿って、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ による線量率がどのように変化するかを示す。

表6.1では、燃料球の中心を $z=0$ 、容器底面を $z=-0.19 \text{ cm}$ として、水相全体及び底から0.79cm高さまでの水の層の吸収エネルギー量(各核種、600回崩壊あたり)を示す。また、表6.2は、SKB燃料サンプルのg- $UO_2$ あたりの核種インベントリと、水への放射線量率を示す。水が吸収したエネルギーの95%は厚さ0.79cmの底層にあることが分かる。

表6.3は最下層の水の線量率を示す。最下層の $\beta + \gamma$ 線量率は $^{90}\text{Sr}$ / $^{90}\text{Y}$ と $^{137}\text{Cs}$ とで支配されている。ただし、正確な形状や冷却時間が明らかでないため、これは粗い見積もりである。



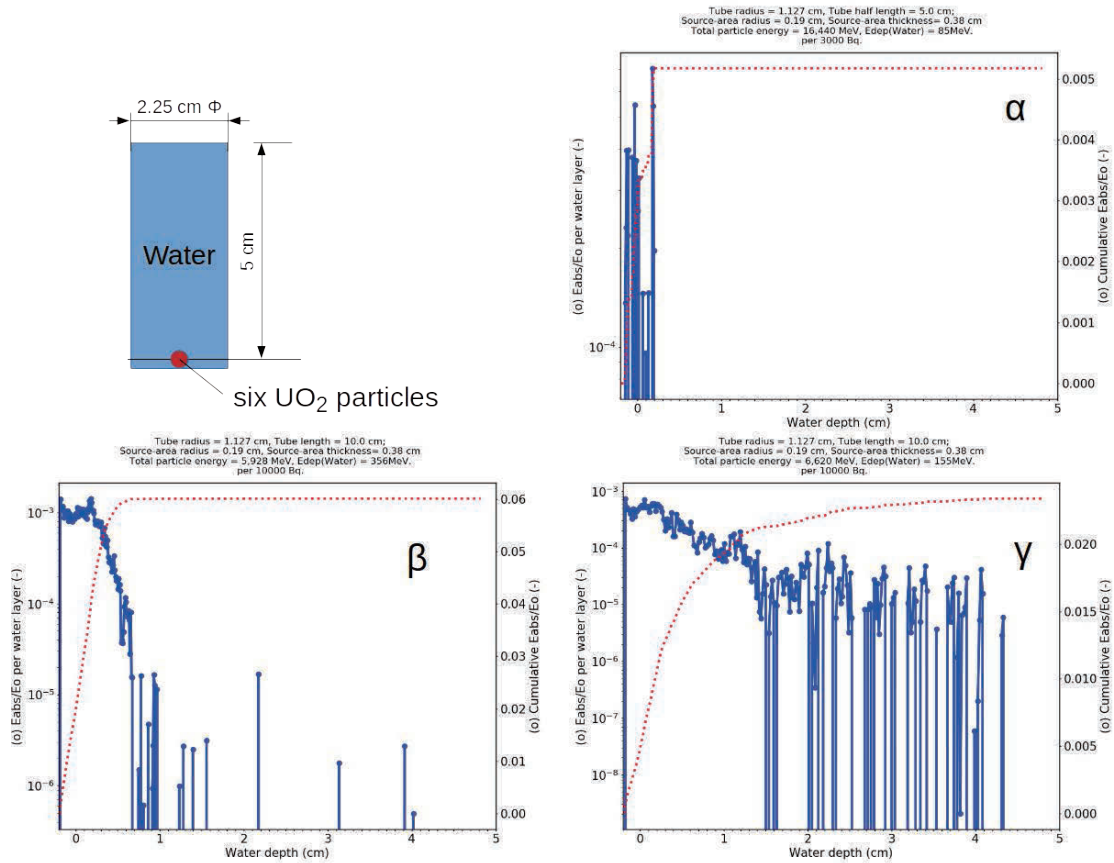


図 6.6 円筒の底に直径 1.9mm の UO<sub>2</sub> 粒子を 6 個配置したときの線量分布。主な β 線放出核種は、<sup>241</sup>Pu, <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y ならびに <sup>137</sup>Cs であるが、β 線には内部転換による e<sup>-</sup> を含めている。γ は <sup>137</sup>Cs/<sup>137m</sup>Ba からの 662keV の光子、α は <sup>241</sup>Am からの 5.48MeV の粒子で代表させた。さらに、制動放射線による寄与も考慮されている。図 6.7 参照。

表 6.1 崩壊エネルギー (Eo) と吸収エネルギー (Ed) (MeV/decay)

核種	Eo(alpha)	Eo(e-)*	Eo(gamma)	Ed(Water)	Ed(Water -0.19~0.6cm)
Sr90	0.00e+00	1.145	0.00e+00	0.094	0.094
Cs134	0.00e+00	0.153	0.780	0.035	0.028
Cs137	0.00e+00	0.188	0.573	0.015	0.012
Eu154	0.00e+00	0.208	0.935	0.033	0.025
Am241	5.483	0.00e+00	0.00e+00	0.013	0.013

\* β 及び内部転換電子。

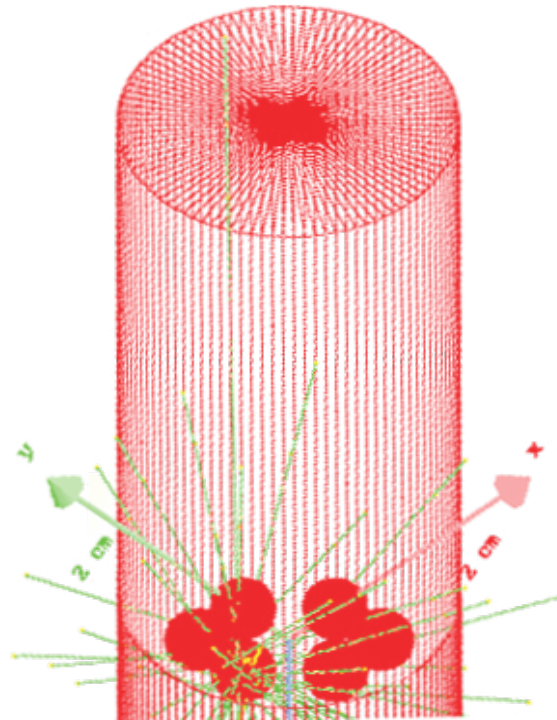


図 6.7 放射性核種は各粒子内に均一に埋め込んだ。この図は、粒子から放出された  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  の  $\beta$  崩壊にともなう制動放射（緑の直線）と  $e^-$ （球体表面に近い黄色の不規則な曲線）を示している。

表 6.2 g  $\text{UO}_2$  当たりのエネルギー付与

核種	Bq/g	MeV/s to Water	MeV/s to Water at -0.19 + 0.6 cm
Sr90	2.63e+09	2.46e+08	2.46e+08
Cs134	3.29e+08	1.14e+07	9.10e+06
Cs137	3.44e+09	5.29e+07	3.96e+07
Eu154	1.54e+08	5.03e+06	3.80e+06
$e^- + \gamma$		3.15e+08	2.99e+08
Am241	3.44e+08	4.64e+06	4.64e+06
$\alpha$		4.64e+06	464e+06

\* Am241 には他の  $\alpha$  放出アクチノイド核種を含めている。

表 6.3 g  $\text{UO}_2$  当りの線量率

核種	Bq/g	Gy/s to Water > 0.6 cm	Gy/s to Water at -0.19 + 0.6 cm
Sr90	2.63e+09	1.60e-05	1.32e-02
Cs134	3.29e+08	2.68e-05	6.77e-04
Cs137	3.44e+09	1.01e-04	3.43e-03
Eu154	1.54e+08	1.27e-05	2.80e-04
$e^- + \gamma$		1.56e-4	1.76e-2
Am241	3.44e+08	1.05e-07	4.73e-04

\* Am241 には他の  $\alpha$  放出アクチノイド核種を含めている。

### 6.2.3 表面触媒反応を含めた解析

radode の結果を、SKB のテストデータと表 6.4 に比較した。

ここでは、10 mM NaHCO<sub>3</sub> 溶液を対象にした試験のみを解析対象にしている。モデル解析では以下を考慮した。

- 燃焼した UO<sub>2</sub> を浸漬した炭酸塩 (重炭酸塩) 系での過酸化水素の分解、
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> (aq) の表面触媒反応による分解。

前節、事例 1 では次の仮定を置いていた。

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は UO<sub>2</sub> 表面で触媒反動的に分解し、
- 分解生成物の OH<sup>-</sup> は直ちに水溶液に入る。

しかし、OH<sup>-</sup> は、UO<sub>2</sub> と反応するはずである。本節では、Shoesmith ら<sup>37)</sup> によって提案された H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解と、ε 相 (貴金属核分裂生成物合金相) 析出物上での H<sub>2</sub> (aq) の触媒分解反応との流電結合的なカップリング (Galvanic coupling) を考える (図 A.5)。

しかし、新たな流電結合を混成電位モデルに含めることは容易ではないため、解析では、次のような表面触媒反応が同時に起こると仮定した。この仮定の妥当性については下記で論じる。



計算は次の 3 ケースについて行った。

A: 表面触媒反応なし。

B: 事例 1 と同じ、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が触媒分解して OH<sup>-</sup> を生成。

C: UO<sub>2</sub> 表面での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の触媒分解反応と ε 相析出物上での H<sub>2</sub> (aq) の触媒分解反応との同時成起。

ケース C のパラメータは次の副節に示す。計算結果を表 6.4 で実験データと比較する。2 つの表面触媒反応の同時成起を仮定することで、実験データを合理的に再現することができた。

残る問題点について以下に論じる。

表 6.4 実験と計算の濃度変化の比較。(点と線は、それぞれ、実験値と計算値。赤:  $H_2(g)$ . 黒:  $O_2(g)$ . 緑:  $H_2O_2$ . 橙:  $U(VI)$ )。  $H_2$  と  $H_2O_2$  との2つの表面触媒分解の間に結合があると仮定することで(ケースC)、濃度変化を良く再現することができた。これに比べて、ケースAとBでは  $H_2(g)$  が高すぎ、また、ケースBでは  $O_2(g)$  が高くなりすぎるのが明らかになった。

仮定した反応	時間-線形	時間-対数
<p>Case A: 表面触媒反応 なし</p>		
<p>Case B 表面触媒分解 <math>H_2O_2 \rightarrow 2OH</math></p>		
<p>Case C 表面触媒分解 <math>H_2O_2 \rightarrow 2OH^-</math> ; <math>H_2 \rightarrow 2H^+</math></p>		

## コマンドライン例

モデル解析のためのコマンドラインの例を以下に示す。GUIでも同じ計算は可能であるが、結果を様々に後処理するにはコマンドラインからの利用が直接的である。

水の2領域（照射領域とバルク領域）における線量率は、上記で推定したとおりである。

$\text{H}_2\text{O}_2$  の表面触媒分解の見かけの速度定数は、事例1で見積もられたものを用いた。 $\text{H}_2(\text{aq})$  については、試験結果を再現するように、 $\epsilon$ 相表面での触媒分解の見かけの速度定数を調整した。 $\epsilon$ 相析出物の表面積は、 $\text{UO}_2$  に比べて著しく小さいはずだが、ここでは、電気化学反応と $\epsilon$ 相触媒反応に共通の表面積を使用している。これが、「見かけの」反応速度をと呼ぶ理由である。

リスト 6.1 コマンドライン例

```
import radode as rd
from radred import Mpmz
from collections import OrderedDict
import numpy as np
import csv

import matplotlib as mpl
mpl.use('TkAgg')
import matplotlib.pyplot as plt

# Homogeneous reaction data file
fjson = "radiolysis.json"

# Use Radode class
# plot_option = True, write_option =2 (get results for use)
rrd = rd.Radode(fjson,1,2)

modelname = fjson.replace(".json","")

# Selected species to be plotted in the result figure.
s_target = ["H2(g)", "O2(g)", "U(VI)_b","H2O2"]
s_color = ['red', 'black', 'coral', 'green']
ls = ["-", ":", "--", "dashdot"]

# List of parameters
l = [
    ["g-value json file", "g_AECL2009.json"],
    ["Dose unit", 1],
    ["T(deg C)", 25.0],
    ["Fix pH", False],
    ["Init. pO2(g) in cover gas (atm)", 0.],
    ["Add initial concentrations", {"HCO3-": 0.01} ],
```

(次のページに続く)

```

["Gamma+Beta dose rate", 0.0176],
["Alpha dose rate", 0.00050],
["Bulk-water Gamma+Beta dose rate", 0.8e-4],
["Start time(s)", 1.0e-6],
["Finish time(s)", 8.64e7],
["Steps", 100],
["dstep", 1],
["S/V of water phase (cm^-1)", 0.1],
["V(plenum)/V(water)", 1.0],
["Pre-aerated water", False],
["g-values pH dependence", False],
["Time step type LOG", True],
["Y-axis LOG", True],
["Output time", [0]],
["Inter-volume mass exchange", {"Vbulk/Virr": 6.33, "Mass exchange rate_
↪(/s)": 1.e-3}],
["Y(ZrO2)", 0.],
["UO2 surface area (cm^-1)", 1.0],
["Surface catalytic reactions", [{"H2O2": 1}, {'OH-':2}, 2.85E-4, 1.0],
                                  [{"H2": 1}, {'H+':2}, 3.0E-5, 1.0]]
]

# List of parameters is converted to Ordered dictionary, which is fed to_
↪radode.py
p = OrderedDict(l)

def s2f(s):
    for i in range(len(s)): s[i] = float(s[i])
    return s

def cfloat(c, idx):
    c = map(s2f, c) # convert list c (str) to c (float).
    cc = []
    for i in range(len(c)): cc.append(c[i][idx])
    return cc

# Initial estimate of pH.
# Not indispensable. One may start from pH = 7.
def ph(c):
    K1 = 4.45e-7
    K2 = 4.69e-11
    Kw = 1.e-14

```

```

c_Hp = np.sqrt((K2*c_hco3 + Kw)/(1.+c_hco3/K1))
pH = -np.log10(c_Hp)
return pH

if __name__ == "__main__":

    c_hco3 = 0.01

    # Add initial pH as a parameter to radode.py
    p["pH"] = ph(c_hco3)

    # Run radode
    ot, s_cal, ci, status = rrd(p, 0)

    # Extract data for selected species to be plotted.
    c_target = []
    for s in s_target:
        js = s_cal.index(s)
        cci = cfloat(ci, js)
        for t, c in zip(ot, cci): print t, s, c
        c_target.append(cci)

    # Plot titles
    adose = str(p["Alpha dose rate"])
    bdose = str(p["Gamma+Beta dose rate"])
    title = "Comparison with SKB experimental data." + \
           "\nAlpha(Gy/s):" + adose + ", Beta/Gamma(Gy/s):" + bdose

    # Use plotting method of Mpmz. Or directly use pyplot as well.
    fig, ax = Mpmz().resfig("Time (days)", "Concentration (mol/dm^3)", 1, 1, 1,
→1, title)

    ax.set_xlim(0.01, 1000.)
    ax.set_ylim(1.e-8, 1.e-2)

    for j, s in enumerate(s_target):
        lb = s + ":Catalytic H2O2 decomp. "
        cl = s_color[j]
        ax.plot(ot/86400., c_target[j], label = lb, color = cl, linestyle =
→ls[j], linewidth = 2)

```

```
plt.legend(fontsize = 10)

plt.show()
```

## 2つの触媒反応の釣り合いについて

図 6.8 は比  $H_2(aq)/H_2O_2$  の時間変化を示す。式 (1)、(2) の反応速度定数は、それぞれ、 $k_1 = 3 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$  及び  $k_2 = 2.85 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$  とした。

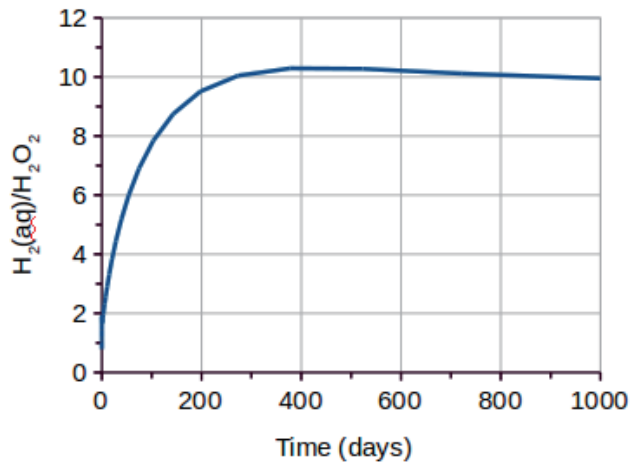
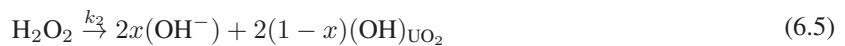


図 6.8 解析ケース C における、比  $\frac{H_2(aq)}{H_2O_2}$  の時間変化

約 300 日前後で 2 つの反応がほぼバランスしている。それよりも短時間では、2 つの反応の均衡はとれていない。流電結合としては扱っていないために  $H_2O_2$  の表面触媒分解は、 $H_2(aq)$  がいない状態でも進行してしまうので、eq.(2) を次のように修正する必要があるだろう。



そのうえで、 $(OH)_{UO_2}$  が、さらに反応することを考慮する必要があるであろう。

実際上の困難は  $\epsilon$  相析出物の性状、寸法や分布が様々な因子で変化するために、 $H_2(aq)$  の分解への影響を定量的に予見することが事実上不可能と考えられる点にある。

モデル検証等で実験データとの厳密な照合が要求される場合を除き、ケース A のようなモデル解析によって水素発生やウラン溶出についての包絡的な予測は得られるものと考えられる。

## プルトニウム挙動

図 6.9 に解析ケース C における Eh-pH の時間変化を示す。

postproc を用いて 図 6.10 に示すプルトニウム溶解挙動を評価できる。



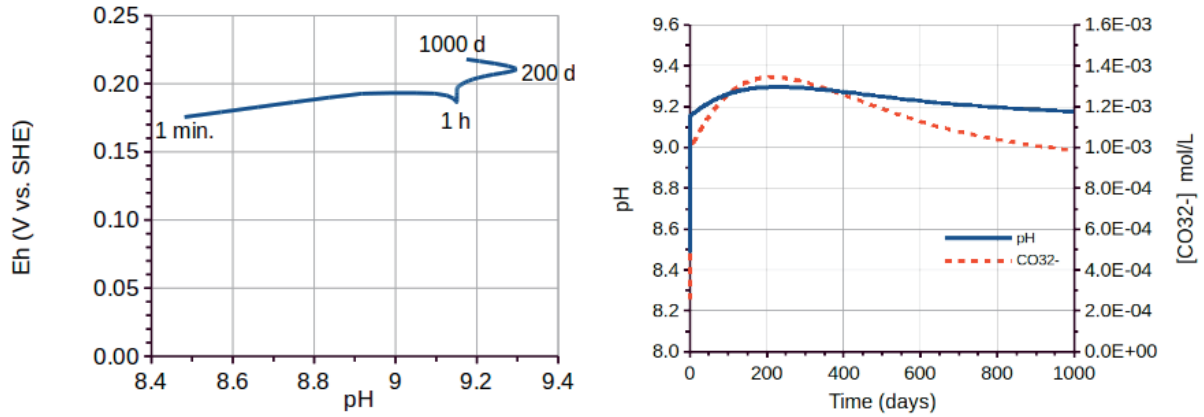


図 6.9 解析ケース C における Eh-pH と [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] の時間変化

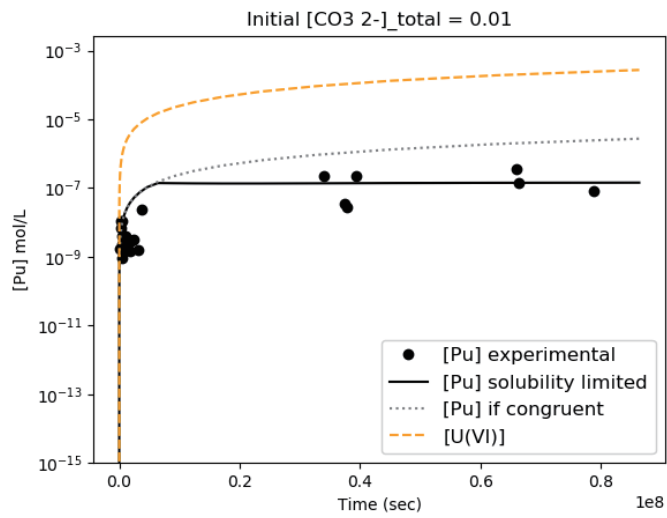


図 6.10 SKB 試験におけるプルトニウム溶解挙動の解析結果。表 6.4 の解析ケース C について評価した。

#### 表面反応パラメータの感度解析

試験結果のばらつきに鑑みて、表面触媒反応の見かけの速度定数を変化させて、その影響を見た。図 6.11 では、 $k_1$  及び  $k_2$  をそれぞれ 0.5~2 倍にして、その効果を比較している。

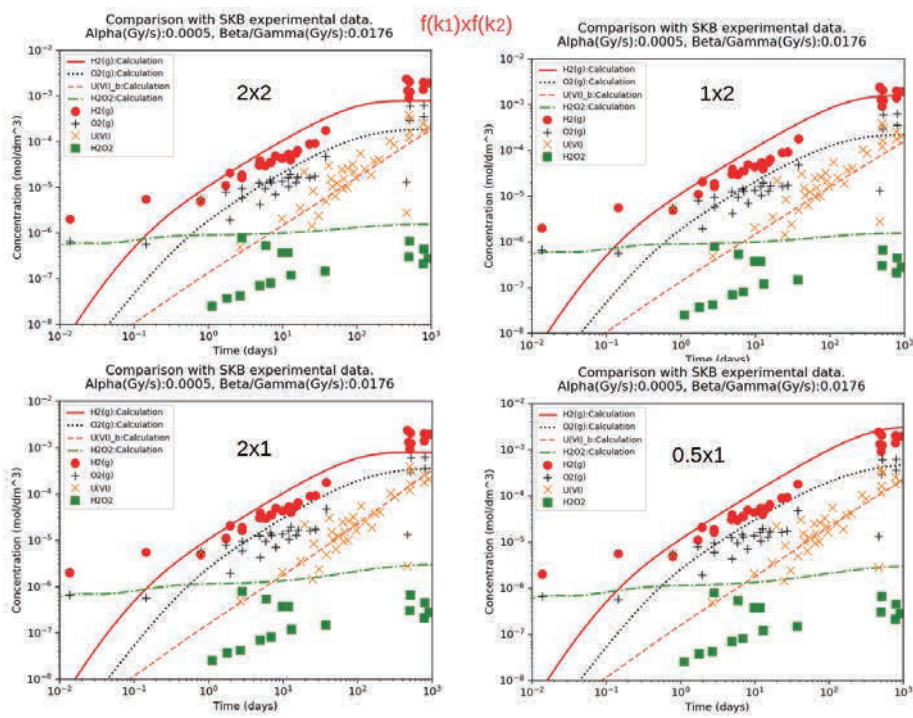


図 6.11 見かけの速度定数、 $k_1$  及び  $k_2$  の影響。図中の表示、 $2 \times 2$  を例にとると、 $k_1$  及び  $k_2$  をともに、表 6.4 の解析ケースの 2 倍にしている。

## 7 コマンドラインからの fdradc パッケージの利用

### 7.1 radode モジュールの使用例

#### 7.1.1 radode を用いたスクリプト例

以下のスクリプトでは、リスト (パラメータ "l" に指定) で、解析のためのパラメータを指定している。これらのパラメータの順番は任意である。それぞれのパラメータの意味と値の与え方は、付録 E Radode 必須パラメータ と 付録 F オプション・パラメータ に説明した。この例では、2つの水溶液領域を持つケースについて、以下の5通りの解析を行っている。ただし、スクリプトはコマンドラインからの radode の使用方法を説明するためだけのものなので、物理的なパラメータはかなり任意に選択されている。なお、過酸化水素の均一分解を検討するために、重碳酸塩を加えている。

---

補足: 図は、すべての計算が終了するまで閉じられない。これらのプロットは、ディレクトリ「png」に保存される。また、結果は csv ファイルとしてディレクトリ ./result に保存される。

---

リスト 7.1 radode を用いたスクリプト例

```
import radode as rd
import radred as r
from collections import OrderedDict
import numpy as np

fjson = "radiolysis.json"

# Result is plotted in figures and saved as png files in directory ./png.
# ↳Digital output in csv file in directory ./result.
rrd = rd.Radode(fjson,1,1)

# The list of parameters.
l = [
    ["g-value json file", "g_AECL2009.json"],
    ["Dose unit", 1],
    ["T(deg C)", 20.0],
    ["Init. pO2(g) in cover gas (atm)", 0.],
    ["S/V of water phase (cm^-1)", 0.24],
    ["Gamma+Beta dose rate", 1.],
```

(次のページに続く)

```

["Alpha dose rate", 0.1],
["Bulk-water Gamma+Beta dose rate", 1.e-6],
["Start time(s)", 1.0e-6],
["Finish time(s)", 1.0e5],
["Steps", 30],
["V(plenum)/V(water)", 0.],
["Pre-aerated water", False],
["g-values pH dependence", False],
["Time step type LOG", True],
["Y-axis LOG", True],
["Inter-volume mass exchange", {"Vbulk/Virr": 10., "Mass exchange rate_
↪ (/s)": 1.e-3}],
]

# Converet list to dict.
# To add a parameter, this dict, p, is modified as shown below.
p = OrderedDict(l)

if __name__ == "__main__":

    for i in range(5):
        if i == 0:    sarea = 0.
        elif i == 1:
            # Parameter name is given as a key in the dict, p.
            # p[Parameter name] = its value.
            p["V(plenum)/V(water)"] = 1.
        elif i == 2:
            sarea = 4.0 * 10.**(float(i-1))
        elif i == 3:
            p["radiolysis json file"] = "radiolysis_Morco2.json"

    p["UO2 surface area (cm^-1)"] = sarea

    c_hco3 = 1.e-2
    p["Add initial concentrations"] = {"HCO3-": c_hco3}

    K1 = 4.45e-7
    K2 = 4.69e-11
    Kw = 1.e-14
    c_Hp = np.sqrt((K2*c_hco3 + Kw)/(1.+c_hco3/K1)) # [H+]

    p["pH"] = -np.log10(c_Hp)

```

```

if i == 4: p["Fix pH"] = True

rrd(p, 0)
    
```

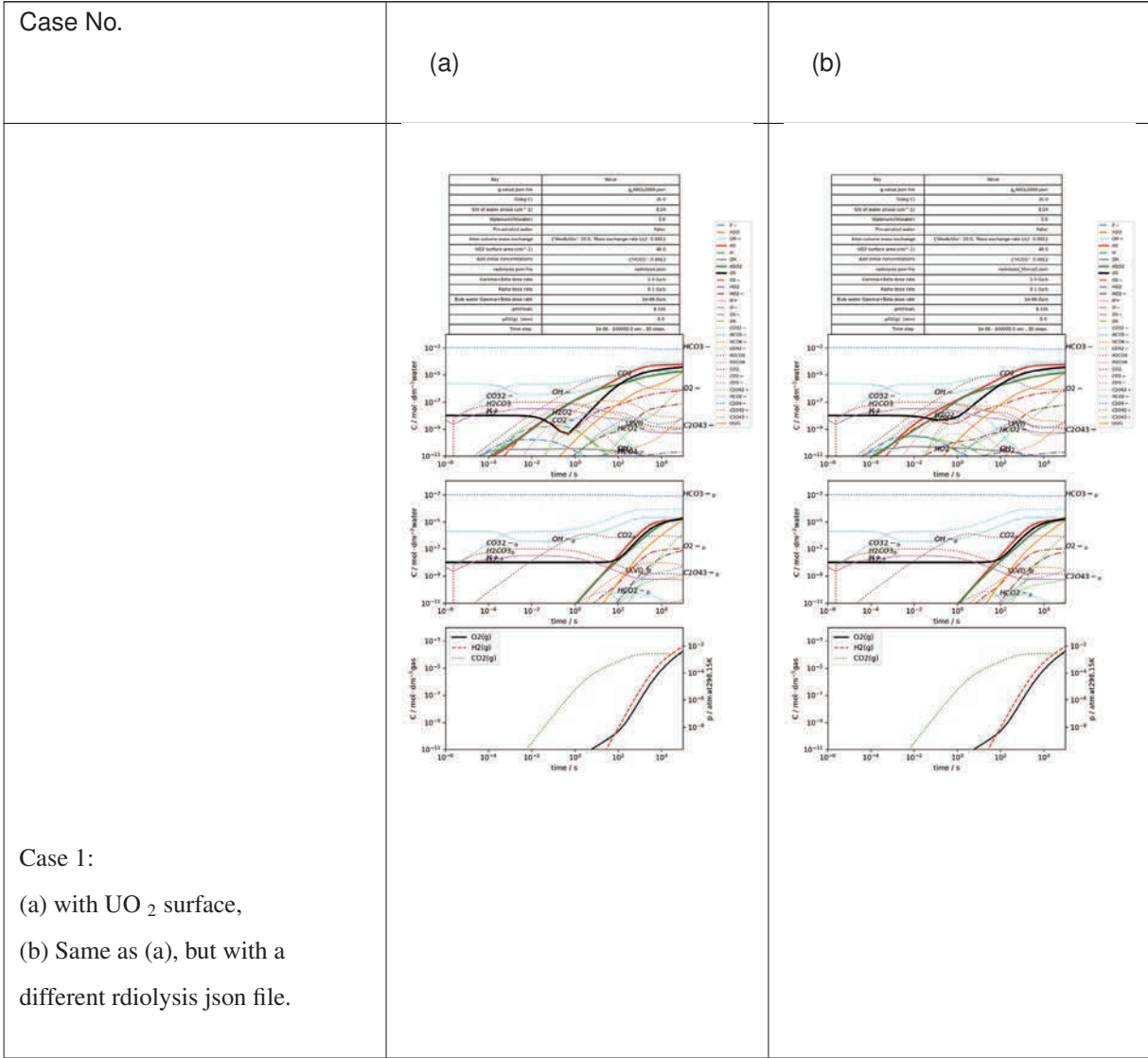
### 7.1.2 出力例

上記スクリプトによる出力を、表 7.1 に例示する。各出力図中の表は計算に使用したパラメータが表示される。上段のプロットは水相の照射領域における濃度変化、その下のプロットはバルク水における濃度変化を示す。気相との分配を扱う場合は、ガスプレナム内のガス濃度が3番目のプロットとして示される。液相のプロットで、赤、黒、緑、橙色の太い実線は、それぞれ、水素、酸素、過酸化水素、U(VI) 濃度を示す。水色、マゼンタ色の実線は、それぞれ、水酸化物イオン、水素イオン濃度を示す。気相のプロットでは赤破線が水素、黒実線が酸素、緑破線が二酸化炭素を示す。コマンドラインからの radode の使用方法を説明するために物理的なパラメータを任意に選択しているので、ここで、これらの結果については詳しくは議論しない。

表 7.1 計算結果例

Case No.	(a)	(b)
Case 0: (a) without gas plenum, (b) with gas plenum.		

次のページに続く



次のページに続く

Case No.	(a)	(b)
<p>Case 2: Same as 1(b), but pH in the bulk water is fixed.</p>		(blank)

補足: 固定 pH を選択した場合。水相を 2 領域に分割していると、バルク水のみ pH が固定される。

## 7.2 radred.Mpmz 利用

*radred* 混成電位解析クラス *Mpmz* を用いたスクリプト例。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と pH の関数としての UO<sub>2</sub> の腐食を評価する。

補足: この例では、各 pH における腐食電位  $E_{corr}$  (V vs. SCE) と腐食電流をプロットする。各 pH に対して、自動的に再プロットがなされる。最後に、異なる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に対して、pH の関数として  $E_{corr}$  がプロットされる。これらの結果は、次節に文献データと比較して示す。

## リスト 7.2 Mpmz を用いたスクリプト例

```

import numpy as np
import matplotlib as mpl
mpl.use('TkAgg')
import matplotlib.pyplot as plt

import radred as red

mpm = red.Mpmz()

# Plot summary of corrosion potential and current as functions
# of [H2O2] and pH.
def plot_ecorr(pH, c_H2O2, c_O2, c_CO3, Ecorr, Icorr):
    # Convert lists to numpy arrays.
    Ecorr = np.array(Ecorr)
    Icorr = np.array(Icorr)

    fig, ax = mpm.resfig("pH", "Ecorr (V SCE) /UO2", 0, 0, 0)
    ax.set_xticks(np.linspace(0., 12., 25), minor=True)

    for i in range(len(c_H2O2)):
        clabel = "[H2O2]="+str(c_H2O2[i])
        ax.plot(pH,Ecorr[:,i], label=clabel)

    plt.legend(bbox_to_anchor=(0, 0),loc='lower left')

    figtitle = "[O2]=" + str(c_O2) + ", [CO3]=" + str(c_CO3)

    fig. subtitle(figtitle, fontsize=15)

    plt.show()

# Plot Ecorr and Icorr as functions of [H2O2] at each pH.
def plot_ciecorr(ph, c_H2O2, ecorr, icorr, cstep):
    fig, ax1 = mpm.resfig("[H2O2]", "Ecorr (V SHE)", 1, 0, 0)

    ft = "pH=" + str(ph)

    fig. subtitle(ft, fontsize=17)

    ax1.plot(c_H2O2, ecorr, label="Ecorr")

```

(次のページに続く)



```

plt.subplots_adjust(left=0.2, right=0.8)
plt.legend()

# Icorr: 2nd axis.
ax2 = ax1.twinx()
ax2.set_yscale('log')
ax2.set_ylabel("I_UO2 (A/cm^2)")
ax2.yaxis.label.set_color('red')
ax2.plot(c_H2O2, icorr, label="Icorr", linestyle = ":", marker = "o",
↪color="red")

plt.pause(2)
plt.close()

if __name__ == '__main__':
    pH      = []      # List of pH values
    Ecorr   = []      # Corrosion potentials
    Icorr   = []      # Corrosion current of U(VI)
    c_H2O2  = []      # [H2O2]
    c_O2    = 1.e-8   # [O2]
    c_CO3   = 0.      # [CO_{3}^{2-}]
    yZrO2   = 0.      # Y(ZrO2)

    # Variable [H2O2]
    for i in range(6):
        c = 1.e-6 * 10.**float(i)
        c_H2O2.append(c)

    # Variable pH
    for j in range(21):
        e_corrosion = []
        uo2_current = []
        ph = 12.0 - float(j)*0.5

        for c in c_H2O2:
            # calculate Ecorr and i(UO2) by mpm.
            ecorr, i_uo2 = mpm(ph, c, c_CO3, c_O2, yZrO2, 0)
            e_corrosion.append(ecorr)
            uo2_current.append(i_uo2)

```

```

Ecorr.append(e_corrosion)
Icorr.append(uo2_current)
pH.append(ph)

# Plot Ecorr and Icorr as a function of [H2O2] at each pH.
if ph % 1.0 == 0.0 or ph == 9.5:
    plot_ciecorr(ph, c_H2O2, e_corrosion, uo2_current, 30)

# Plot pH dependence of Ecorr and Icorr
plot_ecorr(pH, c_H2O2, c_O2, c_CO3, Ecorr, Icorr)

```

### 7.3 radred による混成電位解析結果の文献データとの比較

以下の3つの図に、radred の Mpmz クラスを用いた解析結果を文献の実験データと比較する。

図 7.1:  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  と pH の関数としての腐食電位 ( $E_{\text{corr}}$ )。Sunder らの  $1.0\text{E-}3 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$  のデータと比較した<sup>66)</sup>。

図 7.2: pH と  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  の関数としての  $\text{UO}_2$  アノード電流密度。文献の溶解速度を腐食電流密度に変換して比較した。比較対象とした参考文献情報は、data/Ref\_UO2\_dissolution\_database.json にまとめた。

図 7.3: 多様な溶液組成における腐食速度。  $\log_{10}$  (実験値/計算値) が  $1\sigma$  以上外れた点を 'outlier' として表示した。比較対象とした参考文献情報は、data/Ref\_UO2\_dissolution\_database.json にまとめた。

---

補足: 溶解速度を決定する要因は、アノード電流密度以外にもあるはずである。正確には、反応物と生成物の反応域内外との質量輸送の影響を無視することはできない。しかし、図 7.2 および 図 7.3 の比較では、様々な実験環境でのデータと計算を比較するために、これらの要因を無視している。

---

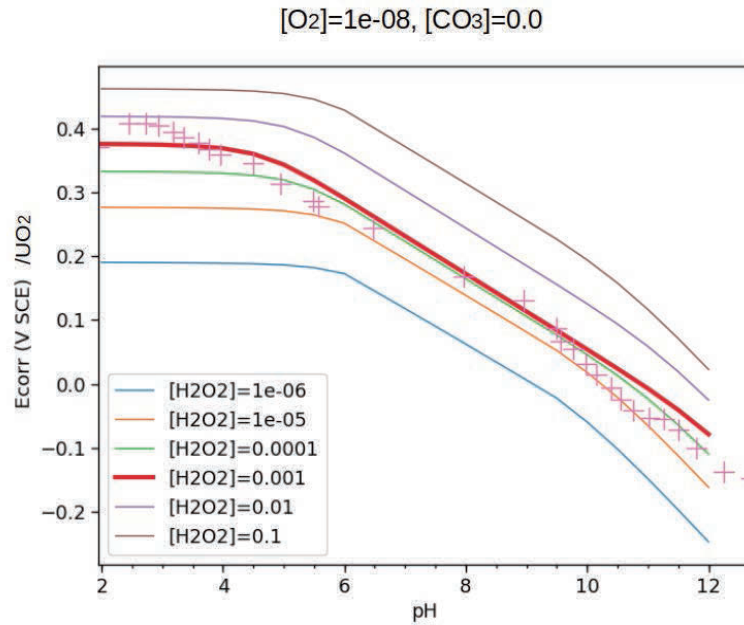


図 7.1 計算された腐食電位の pH 依存性を Sunder ら<sup>66)</sup> のデータ (記号 X) と比較。

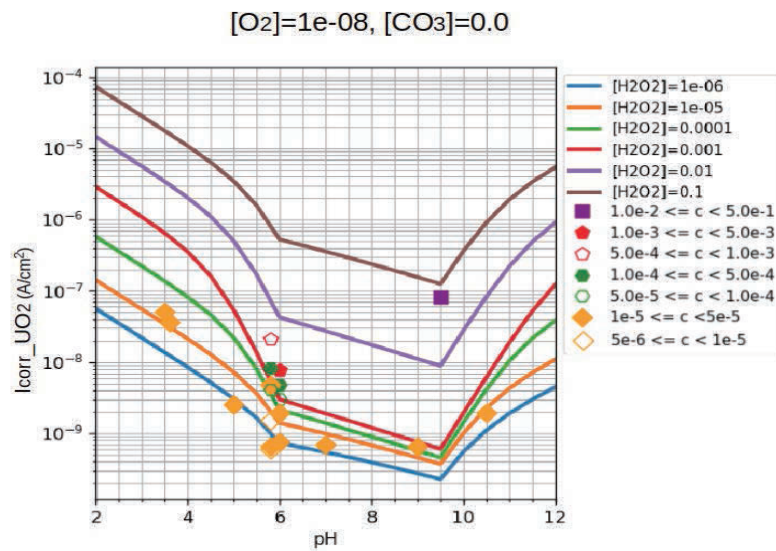


図 7.2 腐食電流密度の pH 依存性を計算し、文献データと比較した。(線：計算値、点：実験値)。

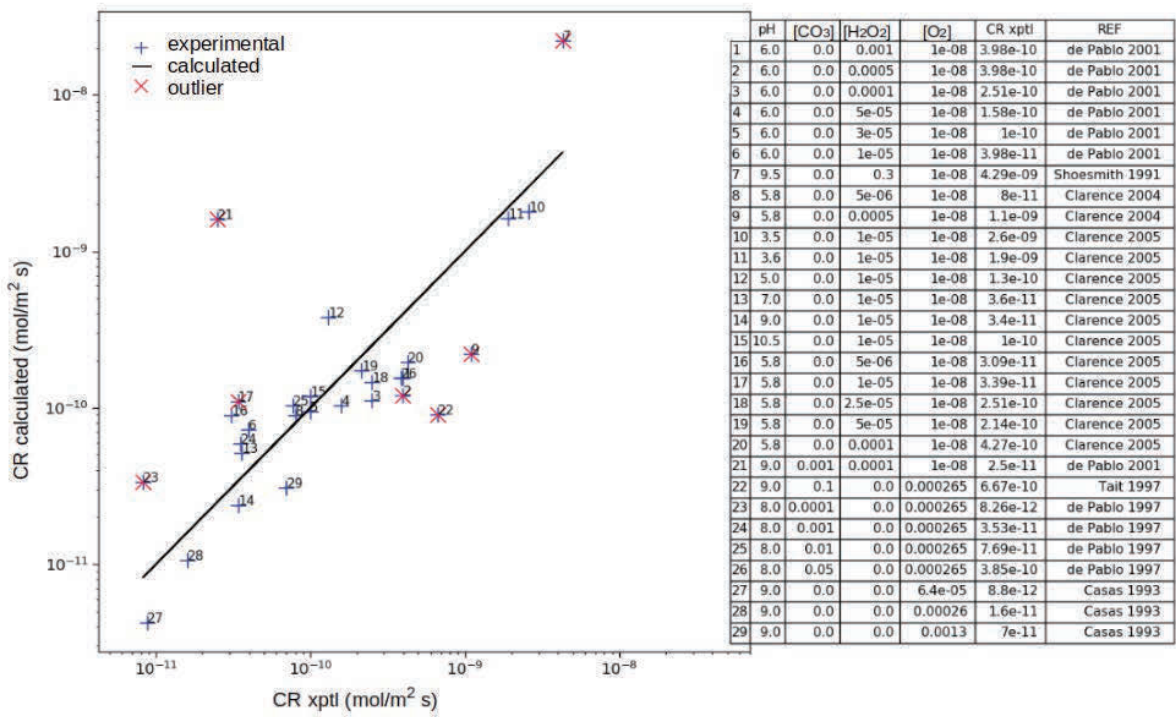


図 7.3 UO<sub>2</sub> 溶解速度の文献データとの比較。

## 謝辞

Fraser King 博士には放射線分解環境下での二酸化ウランの表面反応解析について AECL の先行研究について教えていただきました。ここでは、表面変質等のすべての側面はまだ取り込んでいませんが、それら先行研究は今後の拡張のための貴重な指針になると考えています。

## 参考文献

1. Parkhurst, D. L., Appelo, C.A.J., Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey, 2013.
2. Puigdomenech, I., Chemical Equilibrium Diagrams, <https://sites.google.com/site/chemdiagr/home> (accessed: October 5, 2021).
3. Butler, I. B., Schoonen, M.A.A. , Rickard, D.T., Removal of Dissolved Oxygen from Water: A Comparison of Four Common Techniques, *Talanta* 41(2), 1994, pp. 211-215.
4. Grenthe, I., et al., Chemical Thermodynamics of Uranium, OECD/NEA, 2004.
5. Shoesmith, D., Used Fuel and Uranium Dioxide Dissolution Studies - A Review, Nuclear Waste Management Organization, Ontario, Report No. NWMO TR-2007-03, 2007.
6. Roth, O., Jonsson, M., Oxidation of  $\text{UO}_2$  (s) in aqueous solution, *Cent. Eur. J. Chem.* 6(1), 2008, pp. 1-14.
7. Kelm, M., Bohnert, E., A Kinetic Model for the Radiolysis of Chloride Brine, its Sensitivity against Model Parameters and a Comparison with Experiments, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Report No. FZKA 6977, 2004.
8. Cai, Z., Li, X., Katsumura, Y., Urabe, O., Radiolysis of Bicarbonate and Carbonate Aqueous Solutions: Product Analysis and Simulation of Radiolytic Processes, *Nucl. Technology*, 136(2), 2001, pp. 231-240.
9. Bruno, Jordi, et al., Experimental determination and chemical modelling of radiolytic processes at the spent fuel/ water interface - Experiments carried out in carbonate solutions in absence and presence of chloride, SKB Technical Report TR-03-03, Svensk Kärnbränslehantering AB, 2003.
10. Cera, Esther, et al., Experimental determination and chemical modelling of radiolytic processes at the spent fuel/water interface. Long contact time experiments, SKB Technical Report TR-06-07. Svensk Kärnbränslehantering AB, 2006.
11. Guillaumont, Robert, et al., Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, OECD/NEA, Elsevier, 2003.
12. Yamaguchi, T., Sakamoto, Y., Ohnuki, T., Effect of the complexation on solubility of Pu(IV) in aqueous carbonate system, *Radiochimica Acta* 66-67, 1994, pp.9-14.
13. Lemire, R.J., Garisto, F., The solubility of U, Np, Pu, Th and Tc in a geological disposal vault for used nuclear fuel, Atomic Energy of Canada Limited, Report No. AECL-10009, 1989.
14. Lousada Patricio, C. M., Reactions of aqueous radiolysis products with oxide surfaces: An experimental and DFT study, TRITA-CHE Report 2013:12, KTH Thesis, April 2013.
15. The International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC SOLUBILITY DATA SERIES (ONLINE), <https://srdata.nist.gov/solubility/IUPAC/> (accessed: October 5, 2021).
16. Donoclift, T., The Radiolytic Steady-State and Factors Controlling  $\text{H}_2$  Production, Thesis, University of Manchester, 2016.

17. Elliot, A.J., et al., The Reaction Set, Rate Constants and g-Values for the Simulation of the Radiolysis of Light Water over the Range 20 ° to 350°C Based on Information Available in 2008, AECL Report 153-127160-450-001, Rev 0, August 2009.
18. Eriksen, T.E., et al., Radiolysis of ground water: Influence of carbonate and chloride on hydrogen peroxide production, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 132(1), 1989, pp.19-35.
19. Kolar, M., and King, F., The Mixed-Potential Model User and theory manual, MPM Release 2 (MPM-2) Code Versions V1.3 and V1.4, Ontario Power Generation, Nuclear Waste Management Division, Report 06819-REP-01200-10104-R00, February 2003.
20. Shoesmith, D.W., King, F. A mixed-potential model for the prediction of the effects of alpha-radiolysis, precipitation and redox processes on the dissolution of used nuclear fuel. Prepared by Atomic Energy of Canada Limited for Ontario Hydro, Ontario Hydro Nuclear Waste Management Division Report 06819-REP-01200-MPM-R00, Toronto, Ontario, 1998.
21. Swiatla-Wojcik, D., Computation of the effect of pH on spur chemistry in water radiolysis at elevated temperatures, *NUKLEONIKA* 53(Supplement 1), 2008, pp. S31-S37.
22. Liu, M., et al., On-line preparation of peroxy monocarbonate and its application for the study of energy transfer chemiluminescence to lanthanide inorganic coordinate complexes, *Luminescence* 21, 2006, pp.179-185.
23. Eriksen, T.E., et al., Dissolution of irradiated fuel: a radiolytic mass balance study, *J. Nucl. Mater.* 227(1-2), 1995, pp.76-82.
24. Bruno, J., et al., Experimental determination and chemical modelling of radiolytic processes at the spent fuel/water interface, *Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB Technical Report TR-99-26*, 1999.
25. 安藤良平, 高野秀機, 使用済軽水炉燃料の組成評価, *JAERI-Research 99-004*, 1999, 270p.
26. Sunder, S., et al., Corrosion of uranium dioxide in hydrogen peroxide solutions, *Corrosion Science* 46(5), 2004, pp.1095-1111.
27. Kubo, T., Ishimoto, S., Koyama, T., Effects of Gadolinium Doping on Electrical Properties of UO<sub>2</sub> Grain Boundaries, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 30, 1993, pp.664-672.
28. Ollila, K., Ahonen, L., Solubilities of uranium for TILA-99, Report No. POSIVA 98-13, November 1998.
29. Grambow, Bernd, Spent fuel dissolution - an evaluation of literature data, *SKB Technical Report 89-13*, March 1989.
30. Golovich, E.C., et al., Summary of Uranium Solubility Studies in Concrete Waste Forms and Vadose Zone Environments, US DOE Report No. PNNL-20726, September 2011.
31. Stumm, W., Wollast, R., Coordination chemistry of weathering - kinetics of the surface-controlled dissolution of oxide minerals, *Reviews of Geophysics*, 28(1), 1990, pp.53-69.
32. Bruno, I. Casas and I. Puigdomenech, The kinetics of dissolution of UO<sub>2</sub> under reducing conditions and the influence of an oxidized surface layer (UO<sub>2+x</sub>): Application of a continuous flow-through reactor, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 55(3), 1991, pp.647-658.

33. Lucchini, J-F., et al., Influence of radiolytic products on the chemistry of uranium VI in brines, ATALANTE 2004, NÃmes (France), June 21-25, 2004, paper No. P3-15.
34. Sureda, R., Casas, I., GimÃl'nez, J., Pablo, J., Kinetics of UO<sub>2</sub>(s) Dissolution in the Presence of Hypochlorite, Chlorite, and Chlorate Solutions. MRS Proceedings, 1107, 2008, 599. doi:10.1557/PROC-1107-599.
35. King, M.J. Quinn and N. Miller, The effect of hydrogen and gamma radiation on the oxidation of UO<sub>2</sub> in 0.1 mol · dm<sup>-3</sup> NaCl solution, Svensk KÃrnbrÃnslehantering AB, SKB Technical Report TR-99-27, November 1999.
36. King, F., Shoesmith, D.W., Electrochemical studies of the effect of H<sub>2</sub> on UO<sub>2</sub> dissolution, Svensk KÃrnbrÃnslehantering AB, SKB Technical Report TR-04-20, September 2004.
37. Razdan, Mayuri, Shoesmith, D.W., The influence of hydrogen peroxide and hydrogen on the corrosion of simulated spent nuclear fuel, Faraday Discuss., 180, 2015, pp. 283-299.
38. Shukla, Pavan K., et al., Hydrogen effects on dissolution of spent nuclear fuel in reducing repository conditions - Literature review and laboratory experiment, U.S. Nuclear Regulatory Commission Report No. NRC-02-07-006, May 2015.
39. Sander, R. E., Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, Max-Planck Institute of Chemistry, Air Chemistry Department, April 1999.
40. Young, C. L., ed., Solubility Data Series volume 5/6 Hydrogen and Deuterium, Pergamon Press, 1981.
41. Battino, Rubin, ed., Solubility Data Series volume 7 Oxygen and Ozone, Pergamon Press, 1981.
42. Pirketta Scharlin ed., Solubility Data Series volume 62 Carbon Dioxide in Water and Aqueous Electrolyte Solutions, Oxford University Press, 2001.
43. Onda, K., et al., Salting-out Parameters of Gas Solubility in Aqueous Salt Solutions, J. Chem. Eng. Japan 3(1), 1970, pp.18-24.
44. Laidler, Keith J., Reaction Kinetics 1st Edition Reactions in Solution, Pergamon Press, 1963.
45. Stumm, W., Morgan, J.J., Aquatic Chemistry, 3rd ed, Wiley Interscience, 1996.
46. Bakhmutova-Albert, E. V. , et al., Kinetics and Mechanism of Peroxymonocarbonate Formation, Inorg. Chem. 49(24), 2010, pp.11287-11296.
47. Bennett, Deon A., Yao, H., Richardson, David E., Mechanism of Sulfide Oxidations by Peroxymonocarbonate, Inorg. Chem., 40(13), 2001, pp.2996-3001.
48. Richardson, D.E., et al., Equilibria, Kinetics, and Mechanism in the Bicarbonate Activation of Hydrogen Peroxide: Oxidation of Sulfides by Peroxymonocarbonate, J. Am. Chem. Soc., 122(8), 2000, pp.1729-1739.
49. Zhu, Z., Noel, J.J., Shoesmith, D.W., Hydrogen peroxide decomposition on simulated nuclear fuel bicarbonate/carbonate solutions, Electrochimica Acta, 340(20), 2020, 135980.
50. B.M. Matthew and C. Anastasio, Supplementary material for A chemical probe technique for the determination of reactive halogen species in aqueous solution: Parts 1 and 2, Atmos. Chem. Phys., 6(9), 2006, pp.2423-2437.
51. Harada, K., Behavior of Hydrogen Peroxide in Electrolyzed Anode Water, Biosci. Biotechnol. Biochem., 66 (9), 2002, pp.1783-1791.



52. National Institute of Standards and Technology: NDRL/NIST Solution Kinetics Database on the Web., 2002, <https://kinetics.nist.gov/solution/>. (accessed: October 5, 2021).
53. Pereira, M.C., Oliveira, L.C.A., Murad, E., Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review, *Clay Minerals*, 2012, 47, p.285-302.
54. Smilauer, V., et al. , Yade Documentation, 2nd ed., 2015, DOI 10.5281/zenodo.34073.
55. Agostinelli, S., et al., GEANT-4 - a simulation toolkit. *Nuclear Instruments and Methods, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 506(3), 2003, pp.250-303.
56. Amentum Pty Ltd., The G4PBC module, <https://github.com/amentumspace/g4pbc.git> (accessed: October 5, 2021).
57. Yuan, C., Pore-scale modeling and hydromechanics of partially saturated granular materials, Thesis, Universite Grenoble Alpes, April, 2016.
58. Kloss, C., Goniva, C., Hager, A., Amberger, S., Pirker, S., Models, algorithms and validation for opensource DEM and CFD-DEM, *Progress in Computational Fluid Dynamics, An Int. J.*, 12(2-3), 2012, pp. 140 - 152.
59. 西原 健司, 岩元 大樹, 須山 賢也, 福島第一原子力発電所の燃料組成評価, *JAEA-Data/Code 2012-018*, 2012, 190p.
60. Woodley, R.E. 1983. The characteristics of spent LWR fuel relevant to its storage in geologic repositories., Hanford Engineering Development Lab., Richland, WA (USA), HEDL-TME 83-28, 1983.
61. Morco, R. P., Gamma-Radiolysis Kinetics and Its Role in the Overall Dynamics of Materials Degradation, Electronic Thesis and Dissertation Repository, Western University, 2020.
62. SciPy 2017 Codegen Tutorial, Automatic Code Generation with SymPy, <https://github.com/sympy/scipy-2017-codegen-tutorial> (accessed: October 5, 2021).
63. Yakabuskie, Pamela A., Joseph, Jiju M., Wren, J. Clara. The effect of interfacial mass transfer on steady-state water radiolysis, *Radiation Physics and Chemistry*, 79(7), 2010, pp.777-785.
64. Shoesmith, D.W., Kolar, M., King, F., A mixed-potential model to predict fuel (uranium dioxide) corrosion within a failed nuclear waste container, *Corrosion*, 59(9), 2003, pp.802-816.
65. Clarence, F., et al., The oxidative dissolution of unirradiated UO<sub>2</sub> by hydrogen peroxide as a function of pH, *Journal of Nuclear Materials*, 345(2), 2005, pp.225-231.
66. Sunder, S., Miller N.H., Shoesmith, D.W., Corrosion of uranium dioxide in hydrogen peroxide solutions, *Corrosion Science*, 46(5), 2004, pp.1095-1111.
67. Kumagai, Y. et al., Reaction of hydrogen peroxide with uranium zirconium oxide solid solution - Zirconium hinders oxidative uranium dissolution, *Journal of Nuclear Materials*, 497(15), 2017, pp.54-59.
68. Hossain, M. M., Effects of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Ionic Strength on the Oxidation and Dissolution of UO<sub>2</sub> , Licentiate Thesis, KTH, Sweden, 2006.

69. Noye, B.J., Computational techniques for differential equations (North-Holland mathematics studies), North-Holland, 1984.
70. Hansson, N.L., Ekberg, C., Spahiu, K., Alpha dose rate calculations for UO<sub>2</sub> based materials using stopping power models, Nuclear Materials and Energy, 22, 2020, 100734.
71. Hata, K., et al., Simulation for radiolytic products of seawater: effects of seawater constituents, dilution rate, and dose rate, J. Nucl. Sci. Technol., 53(8), 2016, pp.1183-1911.

## 付録 A fdradc パッケージの化学的基礎

### A.1 $\text{UO}_2$ の水への溶解の諸過程

#### A.1.1 熱力学的安定性

図 A.1 の Eh-pH 線図において、 $[\text{U}]_{total} = 3 \times 10^{-11} \text{ M}$  では、 $\text{UO}_2(\text{cr})$  より高次の固体酸化物は出現しない。しかし、 $[\text{U}]_{total} = 1 \text{ M}$  では  $\text{UO}_2$  表面が、 $\text{U}_3\text{O}_8(\text{cr})$ 、さらにはメタ・シェップ石 (metaschoepite:  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ) で覆われるようになる。熱力学データベースによっては、 $\text{U}_3\text{O}_7$  が  $\text{U}_4\text{O}_9$  と  $\text{U}_3\text{O}_8$  の間の電位で安定に存在する。

$\text{U}_3\text{O}_7$  までは、酸化ウランは蛍石型の構造を基本とし、高密度である (図 A.2)。  $\text{UO}_2(\text{cr})$  の電荷キャリアである電子正孔は、 $\text{U}^{5+}$  の濃度によって決まるため、電気伝導度は、核分裂生成物としての、あるいは可燃性毒物として添加された、希土類元素のドーピングによって上昇する。ガドリニウムのドーピングが多結晶  $\text{UO}_2$  の電気的特性に与える影響は、Kubo らによって調べられている<sup>27)</sup>。

---

補足: 照射された  $\text{UO}_2$  の天然類似物は、不純物陽イオンを多く含む閃ウラン鉱 (uraninite) である。閃ウラン鉱の水溶液中酸化では、 $\text{U}_3\text{O}_7$  も  $\text{U}_3\text{O}_8$  も観察されていない<sup>28)</sup>。このような場合には、 $\text{U}_4\text{O}_9$  と  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$  との境界は、図 A.1 に見る  $\text{U}_3\text{O}_8 / \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$  境界より僅かに高ポテンシャル側に位置することになり、 $\text{U}_3\text{O}_8$  を不安定化してしまう。

---

図 A.1 から、直接的な陽極溶解 ( $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_2^{2+}$ ) が起こるのは低 pH 領域に限られることが分かる。高 pH 領域では、酸化溶解は二段階、つまり、陽極酸化と加水分解を経て進行すると考えられる。

図 A.1 には、純水及び大気を吸収した水におけるウランの溶解度曲線をあわせて示した。熱力学的に予測したウランの飽和濃度を実験データと比較する際には、電位  $Eh$  を実験条件ごとに設定する必要があるが、容易ではない。Grambow は、熱力学的に推定されたウランの飽和濃度を、燃焼した  $\text{UO}_2$  燃料についての実験データと比較、考察している<sup>29)</sup>。

#### A.1.2 REDOX 制御溶解

溶解データは、しばしば  $Eh$  を  $\text{U}_3\text{O}_7 / \text{U}_3\text{O}_8$  酸化還元電位に設定することで説明されてきた<sup>30)</sup>。  $\text{U}_3\text{O}_7 / \text{U}_3\text{O}_8$  境界は「高密度・電導性/低密度・非電導性」境界とも言える。ただし、fdradc パッケージにおける燃料デブリの取り扱いでは、 $\text{U}_3\text{O}_8$  は出現しないように設定してある。

溶解度を超えると、水溶液中からウランの酸化物や水酸化物が析出する。radode モジュールでは、 $[\text{CO}_3^{2-}]_T$  が低い場合、ウランの沈殿物は、 $\text{UO}_2(\text{am, hyd})$  とメタ・シェップ石 (metaschoepite)  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  からなる

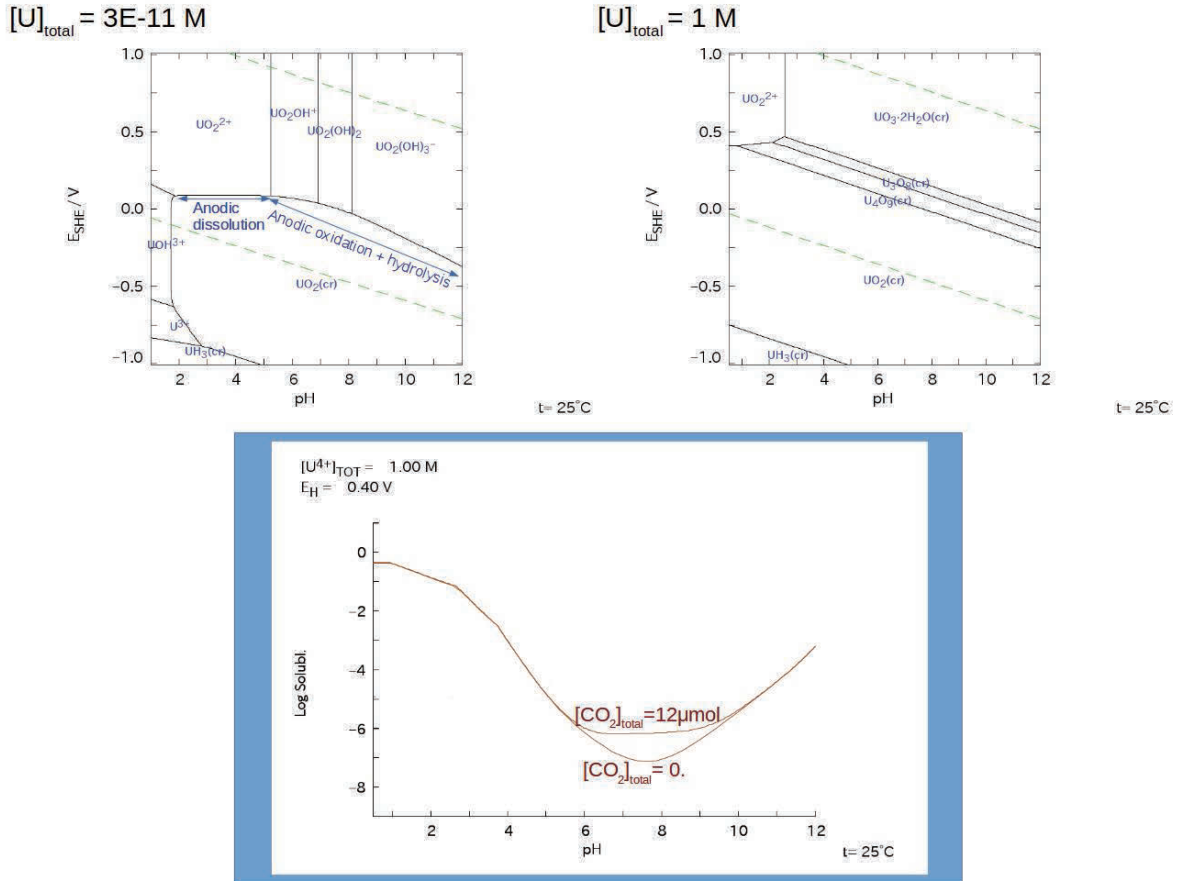


図 A.1 Eh-pH 線図 (上左, 上右) と、 $E_h=0.4V$  で  $[CO_2] = 0, 12 \mu M$  における溶解度曲線

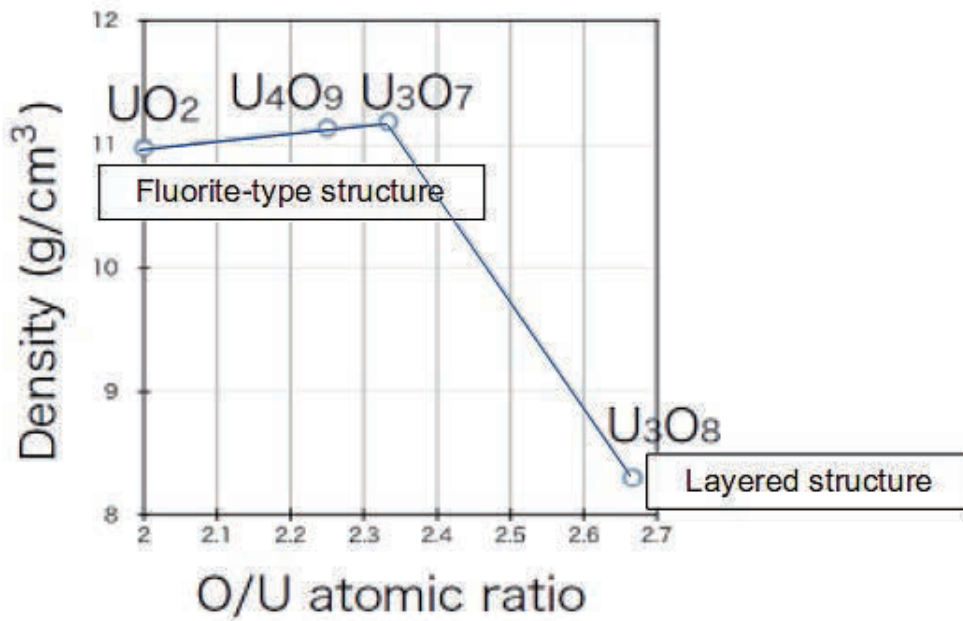


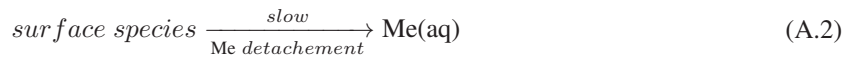
図 A.2 酸化ウランの密度

と仮定している。このとき、Eh（または、 $pe=16.9Eh$ ）は、 $UO_2(am, hyd) / metashoepite$  平衡によって緩衝されることになる。

### A.1.3 表面制御溶解

酸化剤の不在下、さらには、還元条件においても、 $UO_2$  は表面制御反応によって溶解し得る。

金属酸化物の固液界面での溶解メカニズムについては広く研究されている。金属 (*Me*) 酸化物は概略次の 2 段階過程で溶解する<sup>31)</sup>。



したがって、

$$dissolution\ rate \propto [surface\ species] \quad (A.3)$$

水中では、*Me* 酸化物の表面は、オキシ酸または塩基のいずれかとして作用する両性の表面水酸基、 $>Me-OH$  によって覆われている (図 A.3)。

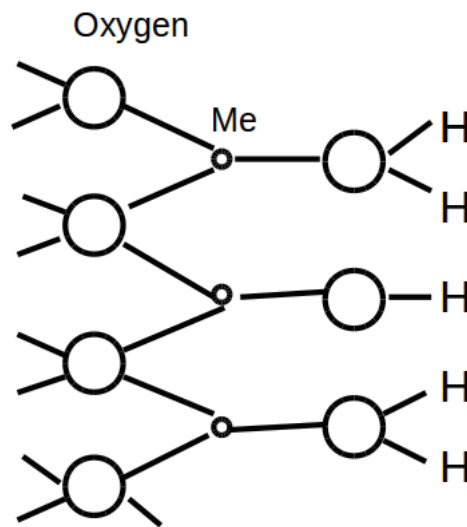
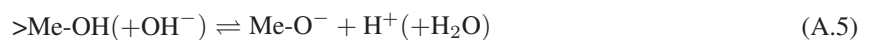


図 A.3 水中での *Me* 酸化物の表面。

表面の水酸基 ( $>Me-OH$ ) は、 $H^+$  の吸着によりプロトン化される一方、 $OH^-$  の吸着により脱プロトン化される。



表面のプロトン化は、荷電ゼロ点という概念で一般化できる。 $(zpc)$  : 荷電ゼロ点。+と-の表面電荷数が等しくなる鉱物ごとに固有の pH)。

$$\Delta pH = pH_{zpc} - pH \quad (A.6)$$

$\Delta\text{pH} > 1$  では、いわゆるプロトン促進溶解が起こる。経験的に、このときの  $\text{Me-OH}_2^+$  濃度は次のようになっている。

$$\{> \text{Me-OH}_2^+\} = \frac{K_F}{[\text{H}^+]_{zpc}^m} \cdot [\text{H}^+]^m \quad (\text{A.7})$$

ここで、 $K_F = 10^{-6.5 \pm 0.1}$  かつ  $m = 0.14 \pm 0.03$  と与えられている<sup>32)</sup>。

$\text{UO}_2$  については、 $\text{pH}_{zpc} \sim 6.7$  であり、酸性溶液中の溶解速度、 $r_{diss}$  は次式のようになる。

$$r_{diss}(\text{mol sec}^{-1}\text{m}^{-2}) = 1.11 \times 10^{13} \{> \text{U-OH}_2^+\}^4. \quad (\text{A.8})$$

図 A.4 では、 $r_{diss}$  を Clarence らによる  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-5} \text{ M}$  の酸化溶解速度と比較した。

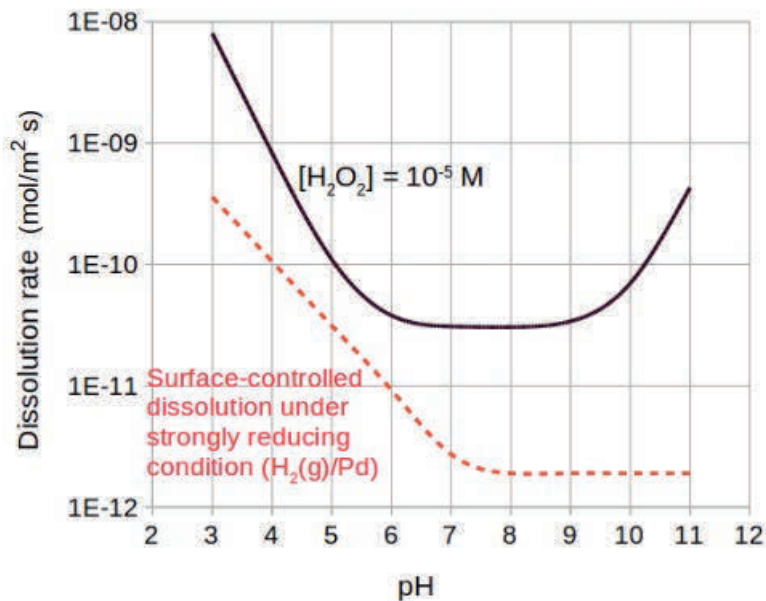


図 A.4  $\text{UO}_2$  の表面制御溶解速度<sup>32)</sup>。  $\text{pH} < \text{pH}_{zpc} \sim 6.7$  では、プロトン促進溶解 (proton-promoted dissolution) が起きる。比較のために、 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-5} \text{ M}$  における酸化溶解速度<sup>65)</sup> をあわせて示す。

#### A.1.4 酸化溶解

*fdradc* パッケージでは、主に混成電位モデルの枠内で酸化溶解を扱う (電気化学的表面反応)。酸化剤としては、 $\text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_2$  ならびに  $\text{CO}_3^{2-}$  が扱われている。

水に十分な濃度の塩素が含まれている場合、次亜塩素酸イオン ( $\text{ClO}^-$ ) や次亜塩素酸 ( $\text{HClO}$ ) は、重要な酸化剤となる<sup>33)</sup>。次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、塩素酸塩の  $\text{UO}_2$  溶解速度への影響については、Sureda らによって調べられている<sup>34)</sup>。それによれば、 $\text{UO}_2$  溶解は、次亜塩素酸イオンによって促進されたが、塩素酸塩と亜塩素酸塩とは顕著な影響は見られていない。

*fdradc* パッケージは  $\text{Cl}$  を含む水の放射線分解を評価することができるが、混合ポテンシャルモデルは、まだ、 $\text{Cl}$  系酸化剤を含むようには拡張されていない。

### A.1.5 溶解速度に及ぼす溶解度効果

溶解速度は、平衡溶解度に関係する。溶解の速度定数は次のように与えられる。

$$k = k(1 - \frac{IAP}{K_{eq}}), \quad (A.9)$$

ここで、 $k$  は本来の速度定数、 $K_{eq}$  は平衡定数（このような場合は溶解度積に等しい）、 $IAP$  はイオン活量積 (activity products) である。

溶解度効果は、 $UO_2^{2+}$  溶解度 (3.4 節) に記載したように、これより簡易な形で radode モジュールに組み込んだ。

## A.2 燃料物質表面での $H_2(aq)$ の分解

使用済み核燃料の地層処分場での長期的な挙動に関連して、 $UO_2$  の溶解に及ぼす溶存水素の効果が広く研究されている。

$U-O-H$  系の  $Eh-pH$  線図に見られるように、 $UO_2$  の酸化溶解は、 $H_2/H^+$  平衡より十分高い電位で進行する。そのため、混合電位モデルでは、水素の電極反応とのカップリングは無視されている。

しかし、King と Shoosmith<sup>36)</sup> は、 $UO_2$  の腐食電位が  $H_2/H^+$  平衡電位に接近するところまで低下する事例を指摘している。

- 5MPa の水素過圧下で純粋な  $UO_2$  を  $\gamma$  照射した場合<sup>35)</sup>。(0.1 mol/dm<sup>3</sup> NaCl 溶液 (pH=9.5)、吸収線量率 11.3-15.9Gy/h)。これは、地層処分において、次のような鉄の嫌気性腐食によって水素が発生する条件に対応している。



- 貴金属の  $\epsilon$  相を含む模擬燃焼  $UO_2$  (SIMFUEL) を、外部放射線なしで塩化物溶液 (0.1 mol/dm<sup>3</sup> KCl, 60 °C) に浸漬した場合。このとき腐食電位  $E_{corr}$  は次のように減少した。

$$\frac{dE_{corr}}{dp_{H_2}} = -0.46V/atm \quad (A.11)$$

このような変化は、貴金属を添加していない他の SIMFUEL では見られないことから、 $\epsilon$  相が触媒となった水素の分解反応が想定された。



$\epsilon$  粒子と  $UO_2$  表面との流電結合 (Galvanic coupling) は、SIMFUEL 電極の電位を下げることになることと説明されている<sup>37)</sup>。

この場合、流電結合の対になるのは、次の反応であると考えられている (図 A.5)。



このため、 $H_2O_2$  のカソード反応との結合による  $UO_2$  の腐食は減少する。

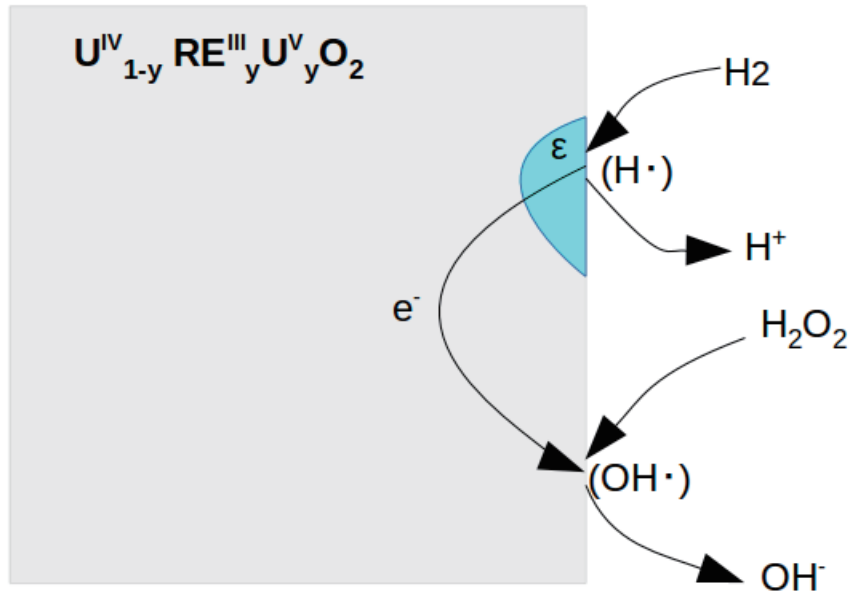


図 A.5 Shoesmith らによる、貴金属  $\epsilon$  相上での触媒分解による  $H_2$  の消費を引き起こす流電結合の模式図。

ただし、貴金属を含まない純粋な  $UO_2$  を、高い  $p(H_2)$  下で  $\gamma$  照射したときの  $E_{corr}$  の低下は説明できない。

これまでも、溶存水素による  $UO_2$  溶解の抑制を確認した研究は数多く存在する。しかし、その抑制効果の程度は、事例によって大きくばらついているようである<sup>38)</sup>。

### A.3 電解質水溶液中の気体溶解度

ガス溶解度と  $H_2O$  モル濃度はともに電解質濃度の関数である。燃料デブリの取り扱いでは、高い電解質濃度は想定していないが、処分場の安全性解析に関して、より高い塩分濃度の地下水で使用済み燃料の放射線分解や燃料溶解の研究がなされている。したがって、これらの文献データとの比較においては、電解質濃度の影響を考慮する必要がある。

#### A.3.1 Henry の法則と溶解度

二重境膜モデルでは、Henry の平衡分配係数を用いている。

Henry の溶解度定数 ( $H_H$ ) は次式で表される<sup>39)</sup>：

$$H_H^{SI} = c_a/p_g, \tag{A.15}$$

ここで、 $p_g$  は分圧 (Pa)、 $c_a mol/m^3$  は水相中の化学種の濃度、 $H_H^{SI} (mol/m^3 \cdot Pa)$  は SI 単位による Henry の溶解度定数である。一般的に Henry の法則溶解度定数  $H_H$  は、 $mmol/dm^3 \cdot atm$  の単位で表され、SI 単位での定数との関係は次式になる。

$$H_H = 101.325 H_H^{SI}. \tag{A.16}$$



Henry の平衡分配係数 ( $H_C$ ) は次のように定義される無次元数である。

$$H_C = c_a/c_g = H_H^{SI} RT, \quad (\text{A.17})$$

ここで、 $c_g$  は気相中の化学種のモル濃度 ( $\text{mol/dm}^3$ ) であり、 $H_H$  とは以下の関係にある。

$$H_C = H_H T/12.2, \quad (\text{A.18})$$

ここで T は温度 (K) である。

### A.3.2 Sechenow の塩効果

以下は主に文献<sup>40),41)</sup>に拠っている。

気体溶解度はさまざまな定式化がなされている。しばしば使われるのは、

モル分率 ( $x$ ):

$$x = \frac{n_g}{n_g + n_l}, \quad (\text{A.19})$$

であり、 $n_g$  と  $n_l$  は、それぞれ、溶存気体と水媒質のモル数である。

**Bunsen** 係数 ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{v_g}{v_l} \frac{273.15}{T(K)}, \quad (\text{A.20})$$

であり、 $v_g$  は吸収された気体体積、 $v_l$  は溶媒の元の体積である。

理想気体を仮定すると、 $x$  と  $\alpha$  とは 1 気圧では以下のように関係づけられる。

$$x = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{273.15R}{v_l^o}}, \quad (\text{A.21})$$

別の表現では、

$$\alpha = \frac{0.022414x}{v_l^o(1-x)}. \quad (\text{A.22})$$

となる。なお、 $v_l^o$  は 1 気圧における溶媒のモル体積である。ここで採った値を表 A.1 に示す。

表 A.1 IUPAC SOLUBILITY DATA SERIES (ONLINE) に基づき、  
json/gas.json に採った気体溶解度 ( $x$ )

ln x(gas)	equation T/K
ln x(H2)	-48.1611+55.2845/(T/100)+16.8893*ln(T/100)
ln x(O2)	-66.73538+87.47547/(T/100)+24.45264*ln(T/100)

気体溶解度への塩効果は以下のように定式化されている。

**Sechenow (Setschenow)** の塩効果パラメータ ( $k_{s\alpha}$ ):

塩効果は、溶存気体の熱力学的活量係数  $f$  が、溶媒中のすべての溶質種の濃度に依存することに由来する。このことを近似的に捉えた関係式は、Sechenow (Sechenov, Setschenow,...) の式と呼ばれる。

$$\log \frac{f}{f^o} = \log \frac{S}{S^o} = k_s c_s, \quad (\text{A.23})$$

$c_s$  : 電解質濃度,

$k_s$  : Sechenow パラメータ,

$S$  : 気体溶解度.

気体の溶解度比を、純水の Bunsen 係数 ( $\alpha^o$ ) と電解質水溶液の Bunsen 係数 ( $\alpha$ ) とで表す場合は、Sechenow パラメータ ( $k_{sc\alpha}$ ) は次のように定義される。

$$\frac{\alpha}{\alpha^o} = 10^{-(k_{sc\alpha} / dm^3 mol^{-1}) \times (c_s / mol dm^{-3})}. \quad (A.24)$$

Bunsen 係数比はモル気体溶解度比、 $\frac{c_g}{c_g^o}$  と等価である。

$$\frac{c_g}{c_g^o} = 10^{-(k_{sc\alpha} / dm^3 mol^{-1}) \times (c_s / mol dm^{-3})} \quad (A.25)$$

例として、塩が NaCl、気体が水素であるときは次のようになる。

$$k_{sc\alpha}(H_2) / dm^3 mol^{-1} = 0.2256 - 4.09 \times 10^{-4} T / K \text{ for } 273 - 345 K. \quad (A.26)$$

室温付近では、 $k_{sc\alpha}(H_2) \sim 0.1$  である。また、文献<sup>42)</sup>を参照して、ここでは  $k_{sc\alpha}(CO_2) \sim 0.1$  を採用する。

NaCl 水溶液中の酸素については、IUPAC solubility data<sup>41)</sup> には推奨値がないようである。同書 p.69 にある表から採ると、

$$k_{sc\alpha}(O_2) / dm^3 mol^{-1} = 0.145 \text{ at } 293.15 - 298.15 K. \quad (A.27)$$

である。NaCl 水溶液中の塩効果は、gasNaCl モジュールで扱い、gaseq モジュールに import している。

もし、他の塩系にも拡張する必要がある場合は、Onda ら<sup>43)</sup>が提案した近似法の採用も考えられる。

## A.4 イオン強度と反応速度

Debye-Hückel 理論では、イオンの活量係数  $f$  は、そのイオン価  $z$  とイオン強度  $I$  とに次式で関係づけられる<sup>44)</sup>。

$$\log_{10} f = -Qz^2 \sqrt{I} \quad (A.28)$$

ここで、係数  $Q$  は、25 °C の水では約 0.51 である。イオン強度  $I$  は水溶液中のすべてのイオン種について下記の総和で定義される。

$$I = 0.5 \sum_i z_i^2 c_i \quad (A.29)$$

$c$  は濃度である。  $k_0$  をイオン強度 0 のときの値とすると、イオン強度の効果のもとでは、 $k$  は次式で与えられる。

$$\log_{10} k = \log_{10} k_0 + \log_{10} \frac{f_A f_B}{f_X} \quad (A.30)$$

次の反応を考える。



ここで、 $X$  は中間生成物である。 $f_X$  は次のように近似される。

$$\log_{10} f_X = -Q(z_A + z_B)^2 \sqrt{I} \quad (\text{A.32})$$

そこで、式 (3) は、次のようになる。

$$\log_{10} k = \log_{10} k_0 + 1.02 z_A z_B \sqrt{I} \quad (\text{A.33})$$

反応物質がともに中性分子の場合、式 (6) の第 2 項は消失し、速度定数はイオン強度に依存しない。一方、イオンと中性分子との反応では、小さくはあるがイオン強度の影響がある。

なお、*Debye – Hückel* 理論の適用には限界がある。この理論が成り立つのは、非常に低い濃度 ( $I < 10^{-2.3}$  M) のときであり、それ以上の濃度では、以下のようないくつかの近似式<sup>45)</sup>がある。

*Güntelberg* 近似:

$$\log_{10} f = -Q z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) \quad (\text{A.34})$$

( $I < 0.1$  で有効。)

*Davies* 近似:

$$\log_{10} f = -Q z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad (\text{A.35})$$

は、 $I \leq 0.5$  M で有効である。(元の *Davies* モデルではカッコ内の最後の係数 0.2 は 0.3 とされていた。)

他にもさらに詳細なモデルがある。*Pitzer* モデルはさらに高濃度までカバーすることができるが、イオン相互作用のパラメータをそれぞれの塩系ごとに定める必要がある。*fdradc* パッケージでは、*Davies* 近似を採用した。 $k$  は次のように計算される。

$$\log_{10} k = \log_{10} k_0 + 1.02 z_A z_B \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad (\text{A.36})$$

すなわち、*Ionic strength (mol/L)* をオプション・パラメータとして指定すれば、式 (A.36) が用いられる。

## A.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解

過酸化水素は、水の放射線分解によって生成される主要な酸化剤であるが、均一な水溶液反応や不均一な表面反応によって容易に分解される。そのため、燃料物質の酸化に利用可能な  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eff}}$  は、以下のバランスのもとにある。

$$\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eff}} = \Delta[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{produced}} - \Delta[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{homogeneous decomposition}} - \Delta[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{heterogeneous decomposition}} \quad (\text{A.37})$$

### A.5.1 炭酸塩水溶液中の均一分解

アルカリ水溶液中では、溶液中に十分な  $\text{CO}_2$ 、炭酸/炭酸水素イオンがある場合、過酸化水素の均一分解が速やかに進行する。

炭酸塩、重炭酸塩、ペルオキシモノ炭酸塩に関連する平衡と反応を表 A.2 と表 A.3 に示す。

表 A.2 炭酸塩水溶液平衡反応

反応	pK <sub>a</sub> or K	参考文献
$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	6.3	
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	10.3	
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	$K = 0.32 \text{ M}^{-1}$	48)
$\text{HCO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_4^{2-}$	10.6	47)

表 A.3 アルカリ水溶液中反応と速度定数。1 次反応の単位、 $\text{s}^{-1}$ 、真の 2 次反応および疑似 2 次反応の単位、 $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、3 次反応の単位、 $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$  である。

反応	k	参考文献
$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2$	1.0E+10	50)
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	5.0E+03	50)
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$	5.0E+10	50)
$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	2.5	50)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	3.8E-4	48)
$\text{HCO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}_3^-$	1.2E-03	48)
$\text{H}^+ + \text{CO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_4^-$	5.0E+10	Assumed
$\text{HCO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_4^{2-}$	1.3	pK <sub>a</sub> =10.6 として算出

中性に近い溶液では、表 A.4 により、 $\text{CO}_2(\text{aq})$  の水和および過酸化水素の関わる平衡と反応とが定義されている<sup>46)</sup>。

表 A.4 25°C  $\text{CO}_2(\text{aq})$  の水和および過酸化水素の関わる反応。  
(k:  $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  or  $\text{s}^{-1}$ )

反応	k	平衡定数
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	0.22	$K = 1.58\text{E-}12$
$\text{HO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1.4E11	
$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	1.40E11	$K = 3.5\text{E}3$
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	4.0E7	
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	11.6	$K = 3.87\text{E}2$
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	3.0E-2	
$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$	1.99E-4	$K = 2.34\text{E-}8$
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	8.5E3	
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_4$	1.9E-2	$K = 8.5\text{E-}4$
$\text{H}_2\text{CO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	2.2E1	
$\text{H}_2\text{CO}_4 \rightarrow \text{HCO}_4^- + \text{H}^+$	4.0E7	$K = 2.86\text{E-}4$
$\text{HCO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_4$	1.40E11	
$\text{CO}_2 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HCO}_4^-$	2.8E2	$K = 1.13\text{E}5$
$\text{HCO}_4^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2^-$	1.8E-3	

$\text{CO}_2(\text{aq})$  の水和あるいは過酸化水素反応により、それぞれ、重炭酸塩 ( $\text{HCO}_3^-$ ) とペルオキシモノカーボ

ネート (peroxymonocarbonate,  $\text{HCO}_4^-$ ) が生成する反応を、Bakmutova-Albert らの反応スキーム (図 A.6) を用いた水溶液の反応速度論解析によって示す。

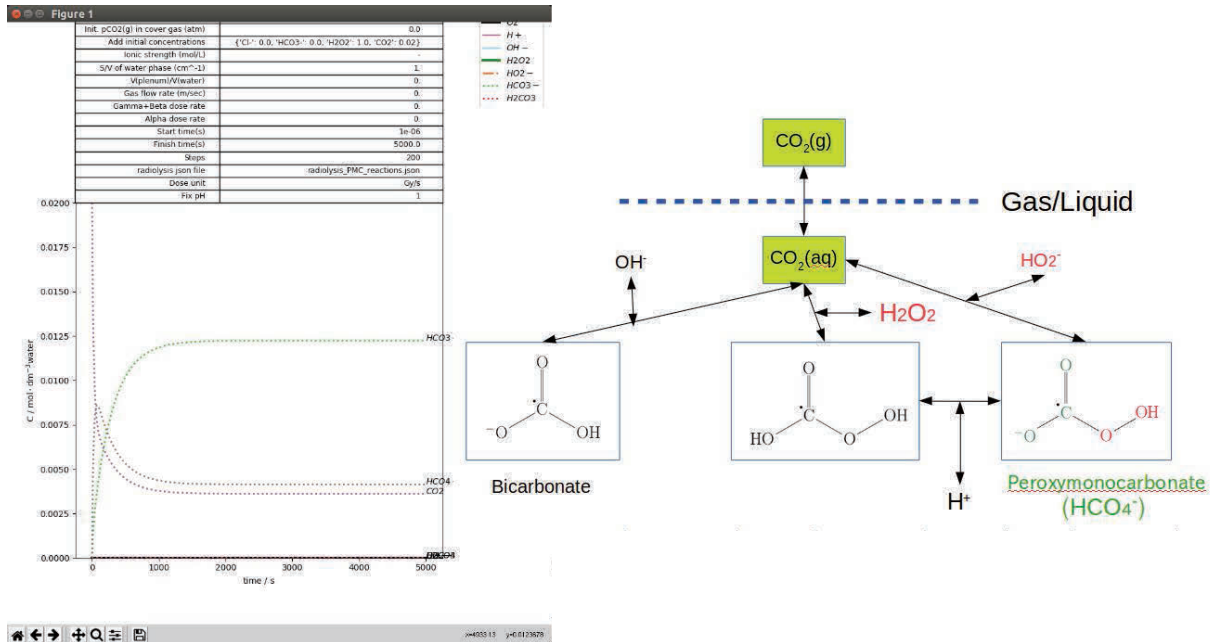


図 A.6 (左)  $\text{CO}_2(\text{aq})$  の加水反応と perhydration 反応 ( $\text{pH}=6.8$ ,  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.0 \text{ mol/L}$ )。 (右) Bakmutova-Albert et al. による perhydration 反応の図式<sup>46)</sup>。

$\text{pH}=9.7$  での重炭酸添加による  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解の実験データ<sup>49)</sup> との比較を図 A.7 に示す。この実験条件に関する詳細な情報が不足しているため、解析では反応セルのヘッドスペースが開放されていると仮定している。気相容積が小さいと、水相に保持される  $[\text{CO}_3]_{\text{total}}$  がより大きくなり、 $\text{H}_2\text{O}_2$  分解がさらに速くなる傾向にある。

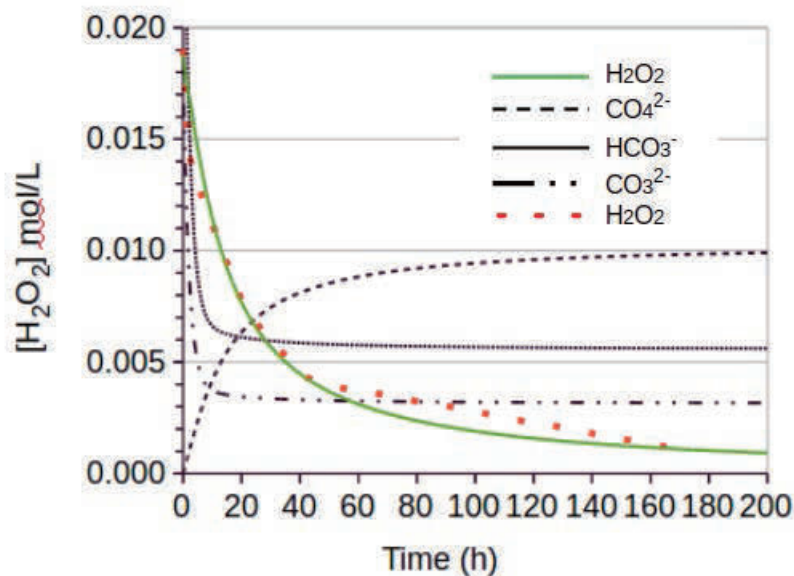


図 A.7 アルカリ水溶液中での、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{CO}_4^{2-}$  濃度の時間変化 ( $T= 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9.7$ ,  $[\text{CO}_3]_{\text{total}} = 0.05 \text{ mol/L}$ )。赤点線は実験データ<sup>49)</sup>。

### A.5.2 塩化物水溶液中の均一反応

HClO と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> との反応は、文献にある放射線分解反応セットで考慮されている<sup>7),61)</sup>。ここでは、ClO<sup>-</sup> と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> との反応を追加した(表 A.5)。

表 A.5 塩化物系の追加反応

反応	反応定数	備考
ClO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> → HClO	5×10 <sup>10</sup>	Estimated in <sup>50)</sup>
HClO → ClO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	1.45×10 <sup>3</sup>	5×10 <sup>10</sup> ×(K <sub>a</sub> = 2.9×10 <sup>-8</sup> )
ClO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + Cl <sup>-</sup>	3.0×10 <sup>3</sup>	51)
ClO <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup> → ClO + OH <sup>-</sup>	8.8×10 <sup>9</sup>	50)
ClO <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> → 2 OH <sup>-</sup> + Cl + O <sub>2</sub> (- H <sub>2</sub> O)	2.0×10 <sup>8</sup>	50)

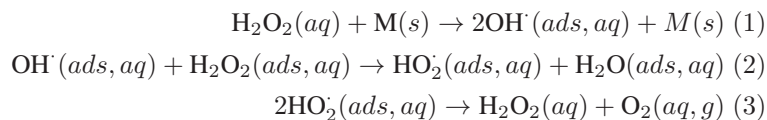
### A.5.3 表面触媒分解反応

Fenton 反応では、Fe<sup>2+</sup> の作用により、過酸化水素が分解してヒドロキシルラジカル (hydroxyl radical) を生成する。



水溶液中の鉄酸化物や水酸化物の固体は、不均一 Fenton 触媒として作用し得る。U(IV) の酸化による UO<sub>2</sub> マトリックスの溶解は、Fenton 反応に類似しているとも言える。

また、鉄(水)酸化物以外の様々な酸化物の表面でも、以下のような反応によって、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が水と酸素に分解される<sup>14)</sup>。



典型的な例として、ZrO<sub>2</sub> の作用がある。ZrO<sub>2</sub> ではジルコニウムはその最も高い酸化状態 (Zr(IV)) にある。

しかし、不均一触媒反応は、固体の粒子径、表面積、モルフォロジー、同形置換、pH、温度等の条件に強く依存する<sup>53)</sup>。そのため、不均一触媒分解を対象をしぼらずに解析プログラムに組み込むことは容易ではない。

したがって、*fdradc* パッケージでは、不均一触媒作用による分解反応は、付録 F に説明するようにユーザー・オプションとして定義できるようにした。(GUI 上での設定については、第 2 章に説明した。)

## 付録 B fdpbc による線量率評価

### B.1 fdpbc パッケージの概要

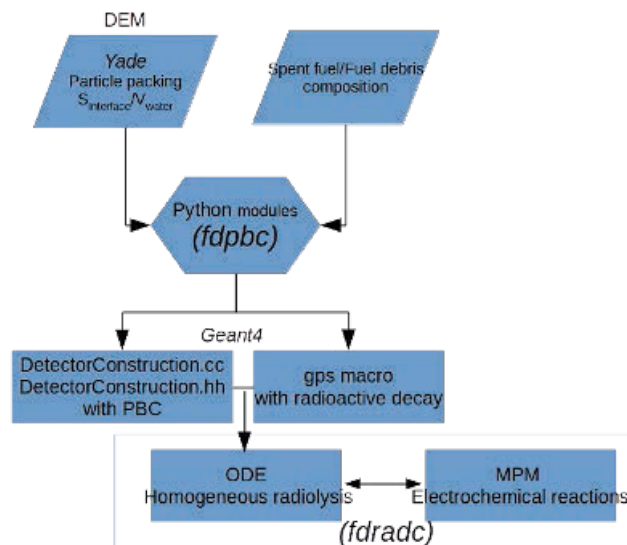


図 B.1 fdradc パッケージと fdpbc パッケージの解析フロー概要

- *fdpbc* は、個別要素法 (DEM) によるシミュレーション結果 (サイズ分布を持つ球体のパッキング) をモンテカルロ放射線輸送シミュレーションで使用するためのモジュール群である。ここでは、DEM には Yade<sup>54)</sup> を、放射線輸送シミュレーションには Geant4<sup>55)</sup> を使用している。
- 簡易な方法 としては、Geant4 のソースファイルの生成からコンパイル、実行までを以下のように行う。
- 粒子充填層の生成は、Yade 以外のソフトウェアでも行うことができる (付録 B.1.4 その他の方法 参照)。
- *fdpbc* の出力は、*fdradc* による放射線分解反応解析で用いることができる (図 B.1)。

#### B.1.1 vtu ファイルからの粒子群の座標と寸法

- DEM (Yade) のシミュレーションでは、結果を ParaView を用いて可視化する (図 B.2)。そして、VTKRecorder を用いて、シミュレーションのスナップショットを一連の vtu ファイルに保存するようにしている<sup>54)</sup>。
- 後に、vtu ファイルを読み込んで、粒子の座標と半径を抽出することができる。
- Yade スクリプトでの VTK recorder の使用例を示す。

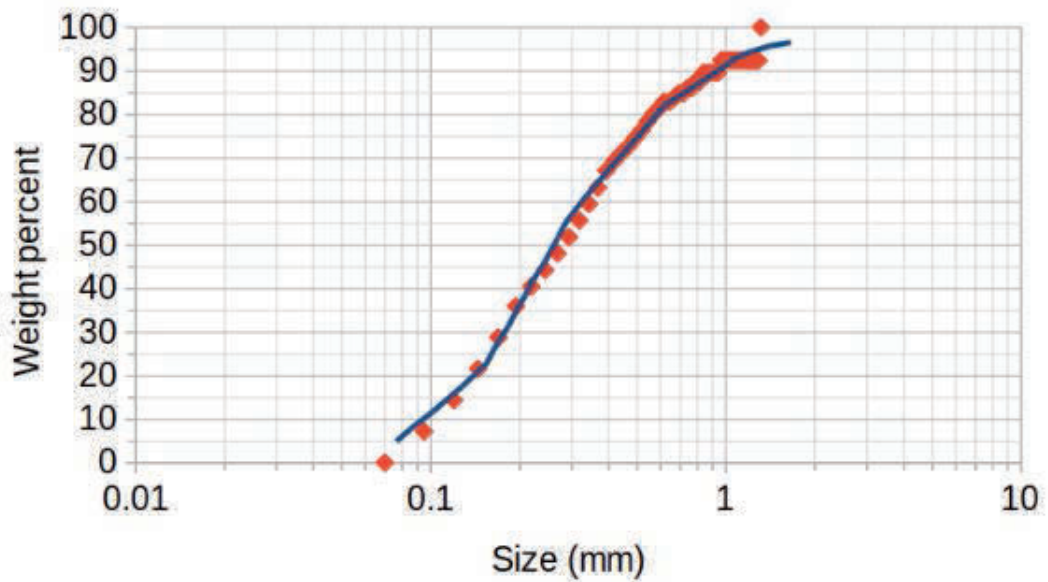
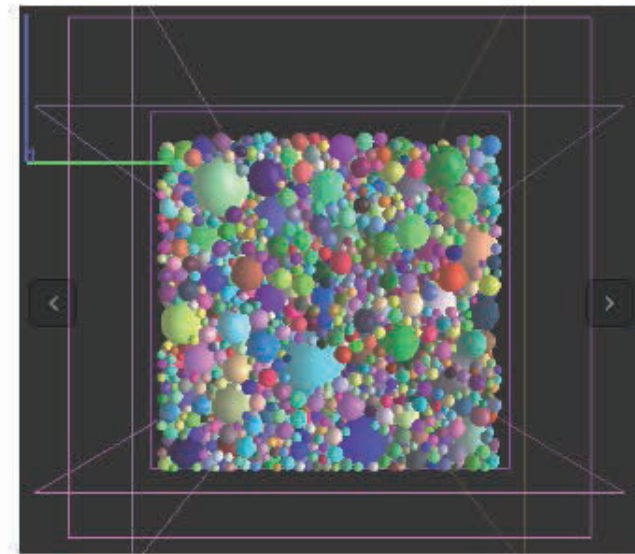


図 B.2 開粒度の球体パッキングの例

リスト B.1 2.1 VTK recoder の使用スクリプト例

```

os.mkdir(O.tags['id'])
O.engines=[
  # declare VTKRecorder as follows, for example
  VTKRecorder(ascii=1, fileName=O.tags['id']+ '/'+'vtk', recorders=['spheres
→','facets','colors'], firstIterRun=30000, iterPeriod=500, iterLast=1),

]
    
```



### B.1.2 Geant4 pbc 用の粒子群セットを用意する

- Geant4 では、周期的境界条件<sup>56)</sup>を適用して、所定の粒度分布と充填状態を持つ粒子群を水中に配置した無限スラブ形状や、3次元無限体系をシミュレートする。
- Python モジュール *fdpbc* は、Geant4 の *DetectorConstruction.cc* と *DetectorConstruction.hh* ファイル、マクロファイルの3つを作成する。
- pbc を 2D か 3D かのいずれにするかは、Geant4 ソースの *exDEM.cc* で指定する必要がある。テンプレート添付する。

### B.1.3 簡単な方法

- ステップ 1: Yade による *vtu* ファイルの生成。
- ステップ 2: 端末上で次のように入力する。

リスト B.1.2.2 Geant4 pbc 用ソース・ファイルセット生成コマンド

```
$ python demdetector.py
```

そして、いくつかの質問に答える。その結果、スクリプトにより次の3つのファイルが自動作成される。  
 (1)src ディレクトリの *DEMDetectorConstruction.cc*、(2)include ディレクトリの *DEMDetectorConstruction.hh*、  
 (3)粒子の配列を保存した *csv* ファイル。

- ステップ 3: このパッケージには、Geant4 のサンプルコード **exDEM.cc** と、その他必要な **src/** と **include/** ファイルが同梱してある。コンパイルして **macro** を実行する。Linux の場合：

リスト B.1.2.3 コンパイルから macro 実行まで

```
$ mkdir build
$ cd build
$ cmake ..
$ make
$ .exDEM macro_generated_by_demdetector
```

### B.1.4 その他の方法:

- ステップ 1: 適当なソフトウェアで球体充填層を生成する。例えば、DEM パッケージの **LIGGGHTS**<sup>58)</sup> では、データを *vtk* 形式でダンプするようになっている。

リスト B.1.2.4 球体充填層をダンプするための LIGGGHTS のコマンドの例

```
dump      dmp all custom/vtk 1000 post/somefilename.vtk id type type x y z ix_
↪iy iz vx vy vz fx fy fz omegax omegay omegaz radius f_Temp[0]
```

vtk ファイルの 'POINTS' と 'RADIUS' という見出しの下にある粒子のパッキング情報を取得する。ここでは、vtu2txt を修正することで簡単にこれを行うことができるようにした。

以下のようなフォーマット (x, y, z, radius) の txt ファイルが出力される:

リスト B.1.2.5 vtu2txt 出力例

```
-0.0100496 -0.00934688 0.00121708 0.0013
-0.0109018 -0.0084546 0.00344333 0.0013
...
```

- ステップ 2: 以下のスクリプトを使い、いくつかの質問に答えれば、その後は、*Simple Usage* の Step3 と同じである。

リスト B.1.2.6 macro 生成スクリプト例

```
import vtu4geant as v
import demdetector as det
import demmac as mac

# Use desired median radius in cm
r_target = 0.5

box = v.Box(txtfile = True)

detector = det.DEMdetector(box, r_target)

sp, ind_med = detector.setdetector()

macro = mac.Mac(sp, ind_med)

macro.setmacro()
```

## B.2 fdpbc の物理

### B.2.1 内部線源

線源 (核分裂生成物とアクチノイド) は、固体球中に一様分布していると仮定する。この状況は **PhysicsList.cc** で扱われる。そこでは、*ions* が定義され、以下のように **G4RadioactiveDecay** というプロセスが追加される。

## リスト B.2.2.7 内部線源設定

```
G4GenericIon* ion = G4GenericIon::GenericIon();
G4RadioactiveDecay* theRadioactiveDecay = new G4RadioactiveDecay();
ion->GetProcessManager()->AddProcess(theRadioactiveDecay, 0, -1, 1);
```

このようにして、プログラムの実行時に、各核種は運動エネルギー 0 のイオンとして各固体球に均一に生成される。

各核種の放射性崩壊により、 $e^-$ 、光子や  $\alpha$  粒子が生成される。崩壊連鎖を辿る範囲は、マクロファイルの `/grdm/nucleusLimits` で定義される。

上記の放射性崩壊以外は、**PhysicsList.cc** は Geant4 の事例 GammaTherapy (V.Ivanchenko 03.05.2004) を参考にしている。

低エネルギー電磁物理については、macro ファイルにおいて、"Livermore"モデルをデフォルトとして使っている。

## B.2.2 間隙水

*fdpbc* は主に、完全に飽和した、あるいは水切りのなされた燃料デブリ粒子層を想定している。水切り後、デブリ粒子充填層中には、トラップされた水のクラスターが残っている (下記の補足を参照)。

飽和レベルと水切り後の粒子群の比表面積は、Yade のような DEM を使って、所与の水切り条件に対して計算することができる。図 B.3 に例を示す。さらに、これらの結果を用いて、線量率、水相/気相の界面の面積、プレナム/水の体積比を評価して、fdradc での解析に利用することができる。

---

補足: 球状粒子充填層の間隙水の挙動は Yade の例題 ([https://gitlab.com/yade-dev/trunk/-/blob/master/examples/FluidCouplingPFV/drainage-2PFV-Yuan\\_and\\_Chareyre\\_2017.py](https://gitlab.com/yade-dev/trunk/-/blob/master/examples/FluidCouplingPFV/drainage-2PFV-Yuan_and_Chareyre_2017.py)) に準じて評価できる。**UnsaturatedEngine** (deprecated) あるいは **TwoPhaseFlowEngine** を用いる。

シミュレーションボックスの上部に気相の貯留層、下部に水の貯留層を設定した。粒子充填層は完全に飽和した状態で初期化する。次に、ボックスの上部境界でガス圧を上昇させる。

連通孔 (pore throats) における毛管圧 ( $p^c$ )。

$$p^c = 2C\gamma,$$

$$2C = \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right),$$

ここで、 $\gamma$  は界面張力、 $r$  は球状粒子 1, 2 の半径である。連通孔 (pore throat) の奥の方では、水とガスの界面の縦曲率 (longitudinal curvature) は、 $p^c \rightarrow p_e^c$  でゼロになると仮定する ( $r_1 \rightarrow 0$ )。連通孔の反対側では、 $r_2 = r^c$  である。

水-気相界面の変位は  $p_e^c$  が最も低い連通孔において進行する。

このような評価法の限界として、下記のようなことが考えられる。

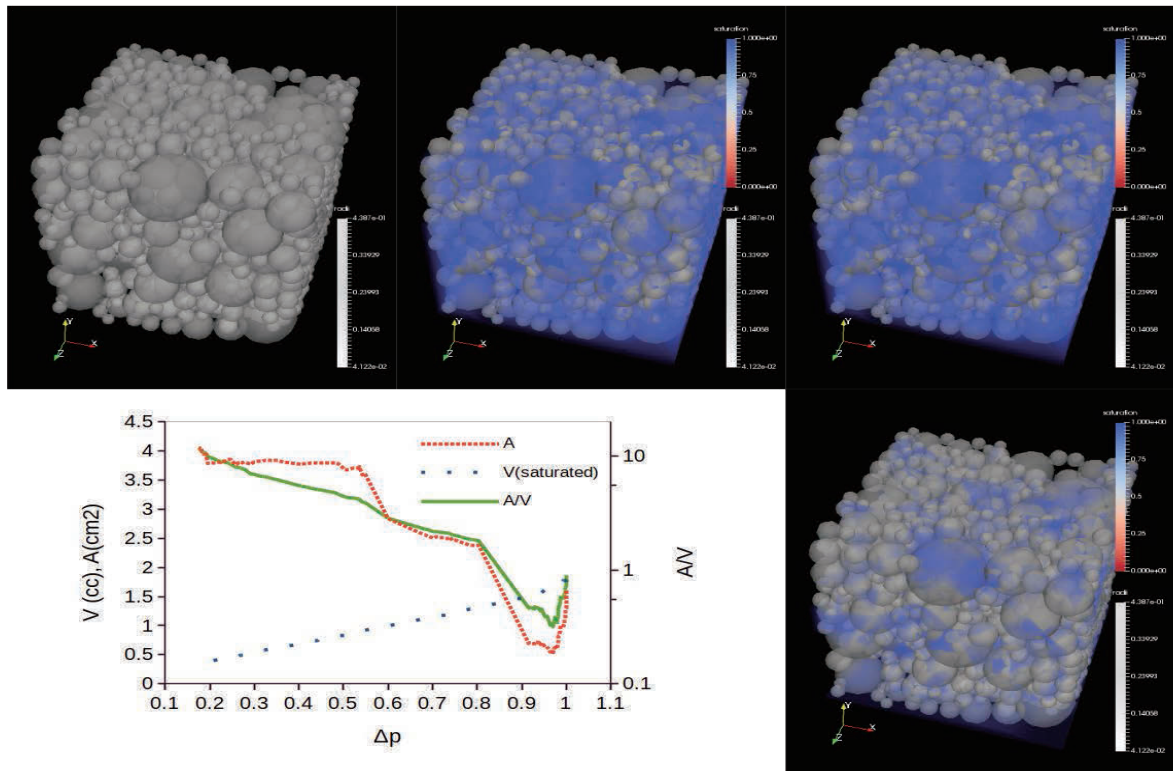


図 B.3 水切りによる水相/気相の界面面積 ( $(\frac{A}{V_{aq}})$ ) の変化。

- 水が底に向かって引いていくと、粒子充填層内に閉じ込められた残留水のクラスターが残る。このクラスターは水の貯留槽から切り離される。このことが、最終的な飽和レベルを決定する。実際には、トラップされた水のクラスターから水膜を介して、あるいは蒸気輸送によって、より緩慢な物質移動が起こる可能性がある。しかし、上記の取扱いでは、このような物質移動現象を扱うことはできない。
- もう一つのタイプの水の閉じ込め、リング水 (pendular rings) の形成<sup>57)</sup> はモデル化されていない。

### B.2.3 外部 $\gamma$ 線源による間隙水への照射効果

実験の容易さから、非放射性的の固体粒子を水に浸して、外部線源を用いて放射線分解の研究することが多い。これらの場合、水の放射線量、すなわち (水が吸収したエネルギー) / (水の質量) は、(1) 試験容器を満水にした場合 (線量基準) と、(2) 同一の試験容器内で一定割合の固体粒子を浸す水とでは同じにはならない。特に、固体の割合が大きくなり、粒子の大きさが固体中の  $e^-$  の飛程に比べて十分小さくなると、この差は顕著に大きくなる可能性がある。

このような場合には、固体粒子から水中に輸送される二次電子 (デルタ線) によるエネルギー付与を考慮しなければならない (図 B.4)。図 B.5 は、この水の過剰吸収が固体材質によってどう影響されるかを示す。

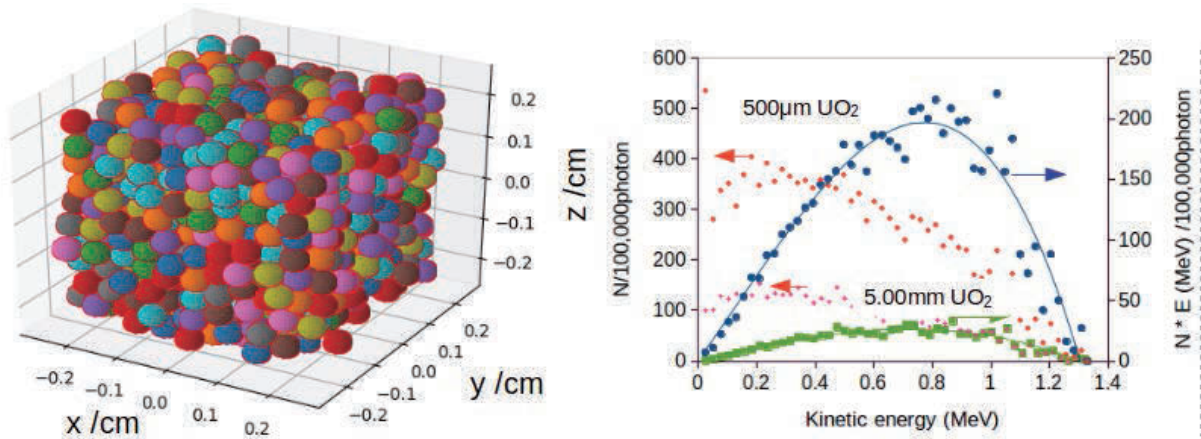


図 B.4 固体粒子から水中に放出された二次電子の評価。二次電子には、水中で発生した電子が  $\text{UO}_2$  によって反射されて戻ったものも含まれている。(左) 粒径  $500\mu\text{m}$  の  $\text{UO}_2$  を充填密度 0.645 で 1000 個配置した。(右)  $1.25\text{MeV}$  の光子が外部の面線源から角度発散ゼロで入射したとき、 $\text{UO}_2$  粒子から水中に平均エネルギー約  $0.5\text{MeV}$  の  $e^-$  が約 0.13 個放出される。粒径が  $5\text{mm}$  になると、これらの二次電子の寄与は小さくなる。

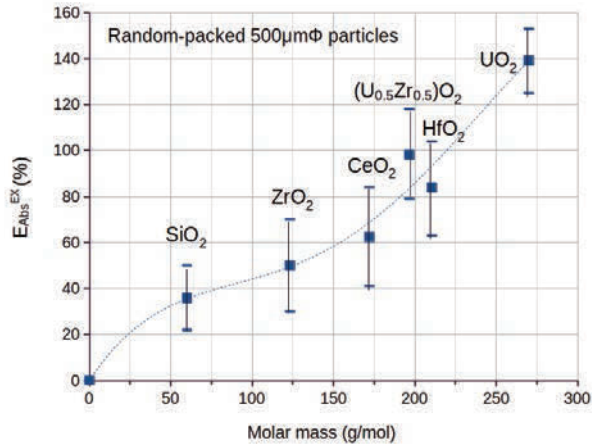


図 B.5 固体粒子を含む水の、外部  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  線によるエネルギー吸収。固体粒子の充填状態は、図 B.4 と同じで、酸化物を変えてある。  $E_{Abs}^{EX}$  は、  $(E_{Abs}$  of water with voids) -  $(E_{Abs}$  of water with solid particles) である。"void"は 球状粒子部分を真空とした場合に対応する。

## B.2.4 吸着水膜

燃料デブリに徹底した乾燥が行われた場合、固体表面に吸着した水膜の線量評価が重要になる。これは燃料デブリの長期保管を考える上で重要となるが、fdpbc ではまだ対応できていない。

## B.3 例：デブリ粒子中の放射性核種による照射

### B.3.1 方法

- demdetector と demmac を用いて、Geant4 のソースファイルとマクロファイルを生成する。マクロの生成では、ケース 3 を選択する。すると、主要アクチノイドと核分裂生成物が球状固体粒子内に配置さ

れる。

- ケース 3 の実行には時間がかかる。結果を `ascii` ファイルで出力すると、量が多すぎる。python スクリプト、`istp.py` を使うことで、水の放射線分解解析に必要な最低限の情報を得ることができる。
- `istp.py` を `exDEM` のバイナリと同じディレクトリに移す。Linux では、`chmod` で `istp.py` の実行権限を与えた後、次のように入力する。

リスト B.3.2.8 マクロを介して `exDEM` 実行

```
$ ./istp.py some_case3_macro_file.mac
```

これにより、`case3` のマクロを介して `exDEM` が実行され、放射線分解解析用に整理された結果が得られる。

- `demmac.py` で生成されたケース 3 のマクロでは、すべての核種に対して同じ数の壊変数が割り当てられる。また、壊変数は球の体積に応じて割り当てられる。
- 結果を固体中の核種放射能インベントリに対応させるには、核種によるエネルギー蓄積量を固体球中の核種の放射能で重み付けする必要がある。
- これは、コメント記号「#」に続いて、マクロファイルに一行を追加することで可能になる。この行のフォーマットは、python の辞書フォーマットに従うようにする。例を以下に示す。

リスト B.3.2.9 放射性核種のインベントリを定義するラインの記述例

```
{'Mass(g)': 160e6, 'Unit': 'GBq', 'Sr90': 1.5e8, ':sup:`137` Cs': 2.0e8,  
→ 'Pu241': 1.7e8, 'Am241': 0.11e8, 'Remark': 'Mass is g-(U05Zr0.5)O2; Am241  
→ represents other alpha-emitting actinides also.'}
```

ただし、Unit キーの値は、Bq, kBq, MBq, GBq のいずれかとする。

計算結果として、`istp.py` は、`g-solid` あたり 1 秒間の水へのエネルギー付与量を出力する。

- デフォルトでは、`demmac` はマクロ・ファイルにこの例と同じ行を書き出す。この行を有効にするためには、`#Example{...}` の `Example` という単語を削除する。
- 出力例は B.4 にある。

### B.3.2 短半減期娘核種からの $\gamma$ 線

娘核種の短寿命の励起準位に崩壊した場合、娘核種は  $\gamma$  を放出して基底状態に達する。 $^{137}\text{Cs}$  の例を図 B.6 に示す。 $^{137}\text{Cs}$  の娘である  $^{137m}\text{Ba}$  は、100 回の崩壊で約 90 個の 661.66keV の光子を放出して基底状態になる。転換電子 (ce) 遷移による電子放出は 100 崩壊あたり約 10 個である。 $^{137m}\text{Ba}$  は  $^{137}\text{Cs}$  と永続平衡状態にある。このため、 $^{137}\text{Cs}$  を用いた計算では、必然的に  $^{137m}\text{Ba}$  の寄与が含まれることになる。ケース 3 のマクロでは、 $^{137m}\text{Ba}$  のエネルギー蓄積への寄与を見るために、 $^{137m}\text{Ba}$  を用いた実行を独立して行った。

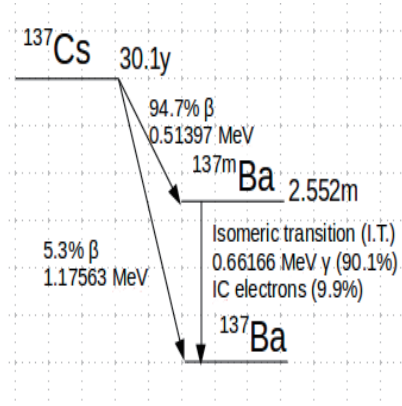


図 B.6  $^{137}\text{Cs} - ^{137m}\text{Ba}$  崩壊図式

### B.4 istp.py を用いた出力例

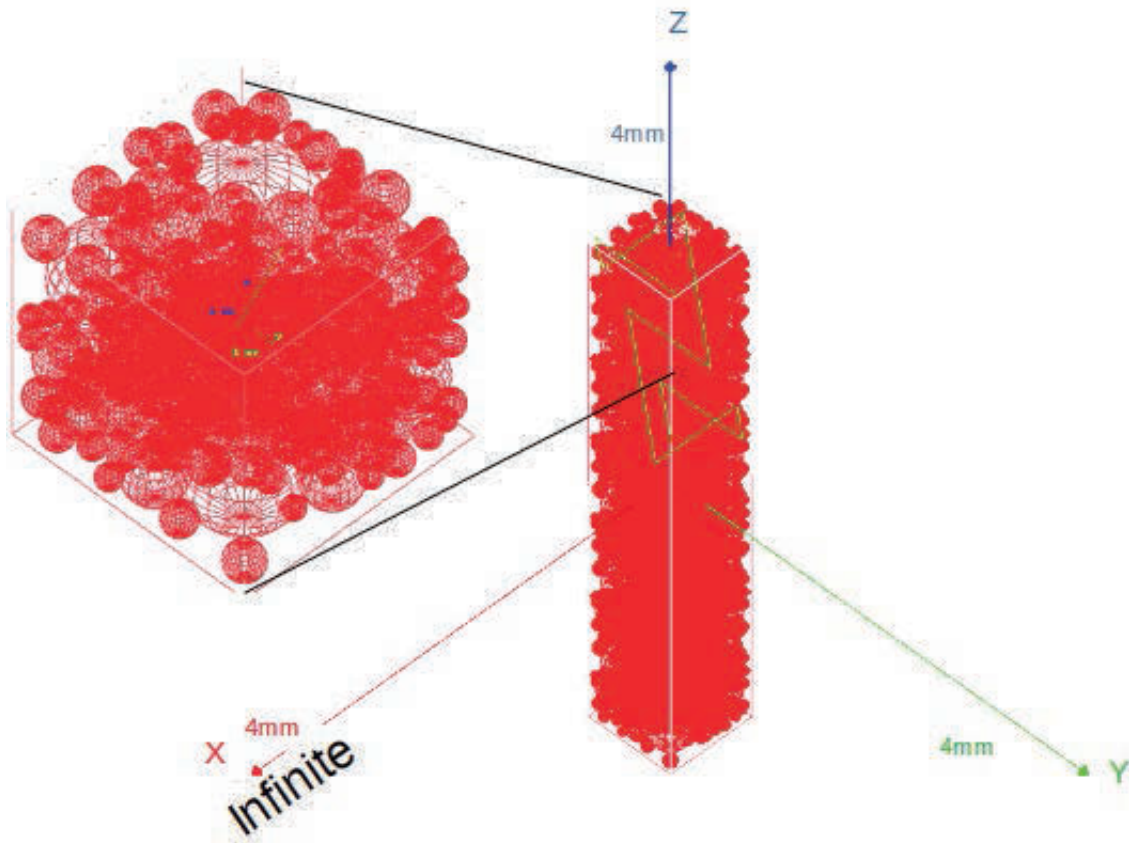


図 B.7 2次元周期境界条件による球状粒子を無秩序充填した無限スラブ・モデル。

- istp.py による出力の一部を下記に示す。
- 2D 周期境界条件 を 512 粒子からなるセグメントに適用した ( 図 B.7 )。
- $^{137}\text{Cs} - ^{137m}\text{Ba}$  親-娘核種における  $^{137m}\text{Ba}$  の寄与を分けて調べた。

### B.4.1 水へのエネルギー付与

以下の計算条件における水へのエネルギー付与を計算した。結果を 表 B.1、表 B.2 に示す。

Box size: x: *inf.*, y: *inf.*, z: 1.8264 cm.

Solid composition: (U0.5Zr0.5)O2

Median radius: 0.05 cm

Sphere particle volume fraction: 0.586

Number of solid spheres: 512

Number of source spheres: 64

Decays per nuclide: 1.0E4

表 B.1 10,000 崩壊/核種あたりの発生エネルギーと吸収エネルギー (MeV)

Nuclide	E(Alpha)	E(Beta*)	E(Gamma)	E(Water)
Sr90/Y90	0.00e+00	1.14e+04	0.00e+00	9.06e+02
Cs137/Ba137m	0.00e+00	1.85e+03	5.68e+03	2.69e+02
Ba137m	0.00e+00	7.04e+02	5.92e+03	2.22e+02
Pu241	0.00e+00	5.19e+01	0.00e+00	0.00e+00
Am241	5.48e+04	0.00e+00	0.00e+00	4.46e+02

(\*) Ba137m については 付録 B.3.2 を参照。

表 B.2 固体 1g 当たりのエネルギー付与

Nuclide	Bq/g	MeV/s to Water
Sr90/Y90	9.38e+08	8.49e+07
Cs137/Ba137m	1.25e+09	3.36e+07
Pu241	1.06e+09	0.00e+00
Am241	6.88e+07	3.07e+06

(\*) 固体は (U05Zr0.5)O2; Am241 は他のアルファ放出核種を代表。

### B.4.2 より少ない放出源粒子数を用いたときの結果

次のように、放出源粒子数及び核種あたり壊変数を少なくしてその効果を見た (表 B.3、表 B.4)。

Box size: x: *inf.*, y: *inf.*, z: 1.8264 cm

Median radius: 0.05 cm

Sphere particle volume fraction: 0.586

Number of solid spheres: 512



Number of source spheres: 12

Decays per nuclide: 500

表 B.3 500 崩壊/核種あたりの発生エネルギーと吸収エネルギー (MeV)

Nuclide	E(Alpha)	E(Beta*)	E(Gamma)	E(Water)
Sr90/Y90	0.00e+00	5.74e+02	0.00e+00	5.40e+01
Cs137/137m	0.00e+00	9.37e+01	2.77e+02	1.42e+01
Ba137m	0.00e+00	3.31e+01	2.98e+02	1.14e+01
Pu241	0.00e+00	2.63e+00	0.00e+00	0.00e+00
Am241	2.74e+03	0.00e+00	0.00e+00	2.22e+01

(\*) Ba137m については 付録 B.3.2 を参照。

表 B.4 固体 1g 当たりのエネルギー付与

Nuclide	Bq/g	MeV/s to Water
Sr90	9.38e+08	1.01e+08
Cs137	1.25e+09	3.55e+07
Pu241	1.06e+09	0.00e+00
Am241	6.88e+07	3.05e+06

(\*) 固体は (UO<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub>; Am241 は他のアルファ放出核種を代表。

## B.5 代表的なアクチノイドと核分裂生成物

### B.5.1 福島第一原子力発電所 2 号機

表 B.5 は、福島第一原子力発電所 (1F) 2 号機 (1F2) における代表的なアクチノイドと核分裂生成物の炉心平均インベントリ<sup>59)</sup>を示す。1F には 6 つの原子炉があったが、2011 年 3 月の事故では 1 号機から 3 号機において炉心が大きく損傷した。

炉停止後 10 年を超えると、炉心物質の放射能は表 B.5 の太字に示すような少数の核種に支配される。

α 放出源: <sup>238</sup>Pu, <sup>241</sup>Am, <sup>244</sup>Cm の α 線エネルギーはこれら核種間で大きな違いはない。

β 放出源: <sup>90</sup>Sr, <sup>90</sup>Y, <sup>137</sup>Cs。 <sup>241</sup>Pu の β 線エネルギーは低いので、多くの場合、デブリ粒子内にとどまると仮定できる。

γ 放出源: <sup>137</sup>Cs の娘核種、<sup>137m</sup>Ba。 <sup>137</sup>Cs が環境や汚染水に多く放出されてしまっている場合は、<sup>154</sup>Eu が 10~20 年の間は相対的に重要となる。

1F の 1~3 号機では、事故時に <sup>137</sup>Cs / <sup>137m</sup>Ba などの揮発性核分裂生成物がかなりの割合で放出され、また事故後の持続的な注水により洗い流されている。

1F2 の炉心内のウラン装荷量は 94t (UO<sub>2</sub>、106.6t)。炉心平均燃焼度は 23.1GWd/tHM。燃料棒の Zr/U モル比は 0.52 であった。

表 B.5 1F2 の代表的放射性核種インベントリー (Bq/g-UO<sub>2</sub>)。

Type	nuclide	10y	20y	50y	100y
An	<b>Pu238</b>	4.39E+07	4.06E+07	3.21E+07	2.16E+07
An	Pu239	8.40E+06	8.39E+06	8.39E+06	8.37E+06
An	Pu240	9.76E+06	9.76E+06	9.76E+06	9.66E+06
An	<b>Pu241</b>	1.63E+09	1.00E+09	2.37E+08	2.14E+07
An	<b>Am241</b>	3.73E+07	5.72E+07	7.95E+07	8.02E+07
An	<b>Cm244</b>	2.05E+07	1.41E+07	4.45E+06	6.57E+05
FP	<b>Sr90</b>	1.41E+09	1.11E+09	5.37E+08	1.60E+08
FP	<b>Y90</b>	1.41E+09	1.11E+09	5.37E+08	1.60E+08
FP	Sb125	1.27E+07	1.02E+06	5.44E+02	1.89E-03
FP	<b>Cs137</b>	1.90E+09	1.51E+09	7.56E+08	2.39E+08
FP	<b>Ba137m</b>	1.80E+09	1.43E+09	7.16E+08	2.26E+08
FP	Sm151	7.82E+06	7.24E+06	5.73E+06	3.87E+06
FP	Eu154	4.37E+07	1.95E+07	1.74E+06	3.06E+04

## B.5.2 PWR 燃料 (燃焼度 33MWd/kg-U)

Woodley の評価<sup>60)</sup>に基づき、平均燃焼度 33 MWd /kg-U の PWR 燃料集合体の放射能を 表 B.6 に示す。

表 B.6 平均燃焼度 33 MWd /kg-U の PWR 燃料集合体の主要核種の放射能 (Bq/g-U)<sup>60)</sup>。

type	Radionuclide	Discharge	1-yr	10-yr	100-yr	300-yr	1000-yr	10000-yr
An	<b>238Pu</b>	6.96E+07	7.46E+07	7.08E+07	3.52E+07	7.44E+06	3.44E+04	4.35E-15
An	239Pu	9.91E+06	1.01E+07	1.01E+07	1.01E+07	1.00E+06	9.81E+06	7.67E+06
An	240Pu	1.67E+07	1.67E+07	1.670E+07	1.66E+07	1.63E+07	1.52E+07	6.03E+06
An	<b>241Am</b>	3.55E+06	9.88E+06	5.48E+07	1.23E+08	8.98E+07	2.93E+07	3.35E+02
An	243Am	5.39E+05	5.40E+05	5.40E+05	5.35E+05	5.25E+05	4.93E+05	2.18E+05
FP	<b>90Sr</b>	2.47E+09	2.41E+09	1.93E+09	2.10E+08	1.51E+06	4.80E-02	0.000E+00
FP	<b>137Cs</b>	3.39E+09	3.31E+09	2.69E+09	3.39E+08	3.38E+06	3.38E-01	0.000E+00

## 付録 C 化学反応と速度定数のセット

fdradc で標準として用いた化学反応と速度定数のセットを 表 C.1 に示す。表の文献 (Ref) 欄の番号と参考文献の対応は以下のとおりである。

- 1. 文献<sup>17)</sup>
- 2. 文献<sup>7), 61)</sup>によるものとほぼ同じだが、 $\text{ClO}^{2-}$ 、 $\text{ClO}^{3-}$ の扱いが異なる。反応 RCL67、RCL70、RCL77 の速度定数も異なっている。付録 A.4 参照。
- A5. 付録 A.5 参照。

表 C.1 化学反応と速度定数 (k:  $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  or  $\text{s}^{-1}$ )

ID	Reaction	Rate constant	Ref.
R2	$2 \text{E}^- \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{H}_2 (-2 \text{H}_2\text{O})$	$10.0^{**}(12.281 - 3.768\text{e}2/\text{T} - 6.673\text{e}4/\text{T}^{**2} - 1.075\text{E}7/\text{T}^{**3});$ $10.0^{**}(-47.532 + 4.920\text{e}4/\text{T} - 1.036\text{e}7/\text{T}^{**2})$	1
R3	$2 \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	$2.70\text{e}12*\text{np.exp}(-1867.5/\text{T})$	1
R4	$2 \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$10.0^{**}(8.054 + 2.193\text{e}3/\text{T} - 7.395\text{e}5/\text{T}^{**2} + 6.870\text{e}7/\text{T}^{**3})$	1
R5	$\text{E}^- + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^- (-\text{H}_2\text{O})$	$1.14\text{e}13*\text{np.exp}(-1795.7/\text{T})$	1
R6	$\text{E}^- + \text{OH} \rightarrow \text{OH}^-$	$10.0^{**}(13.123 - 1.023\text{e}3/\text{T} + 7.634\text{e}4/\text{T}^{**2})$	1
R7	$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$4.26\text{e}11*\text{np.exp}(-1091.9/\text{T})$	1
R8	$\text{E}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}$	$7.70\text{e}12*\text{np.exp}(-1889.6/\text{T})$	1
R9	$\text{E}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$	$2.52\text{e}12*\text{np.exp}(-1401.5/\text{T})$	1
R10	$\text{E}^- + \text{O}_2^- \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 (-2 \text{H}_2\text{O})$	$2.46\text{e}12*\text{np.exp}(-1563.6/\text{T})$	1
R11	$\text{E}^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2.46\text{e}12*\text{np.exp}(-1563.6/\text{T})$	1
R12	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1.79\text{e}11*\text{np.exp}(-2533.6/\text{T})$	1

次のページに続く

ID	Reaction	Rate constant	Ref.
R13	$H + O_2 \rightarrow HO_2$	$10.0^{**}(10.704 + 2.840e2/T - 1.369e5/T^{**2})$	1
R14a	$H + HO_2 \rightarrow 2 OH$	$5.17e12^{*}np.exp(-1824.2/T)$	1
R15	$H + O_2^- \rightarrow HO_2^-$	$5.17e12^{*}np.exp(-1824.2/T)$	1
R16	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	$7.68e9^{*}np.exp(-1661.4/T)$	1
R17	$O_2^- + OH \rightarrow OH^- + O_2$	$8.77e11^{*}np.exp(-1306.2/T)$	1
R18	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$1.29e11^{*}np.exp(-799.2/T)$	1
R19	$2 HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2.78e9^{*}np.exp(-2416.4/T)$	1
R20	$O_2^- + HO_2 \rightarrow OH^- + H_2O_2 + O_2$ (- H <sub>2</sub> O)	$2.63e9^{*}np.exp(-974.3/T)$	1
R22a	$H_2O_2 \rightarrow 2 OH$	$10.0^{**}(4.5 - 3393.0/T)$	1
R23f	$H_2O \rightarrow OH^- + H^+$	$(10.0^{**}(20.934 - 1.236e4/T + 6.364e6/T^{**2} - 1.475e9/T^{**3} + 1.237e11/T^{**4}))/ (10.0^{**}(16.690 - 4.262e-2*(T-273.15) + 2.071e-4*(T-273.15)^{**2} - 5.594e-7*(T-273.15)^{**3} + 7.161e-10*(T-273.15)^{**4}))$	1
R23b	$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$	$10.0^{**}(20.934 - 1.236e4/T + 6.364e6/T^{**2} - 1.475e9/T^{**3} + 1.237e11/T^{**4})$	1
R24f	$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$	$(10.0^{**}(16.410 - 4.888e3/T + 1.622e6/T^{**2} - 2.004e8/T^{**3}))/ (10.0^{**}(12.383 - 3.020e-2*(T-273.15) + 1.700e-4*(T-273.15)^{**2} - 5.151e-7*(T-273.15)^{**3} + 6.960e-10*(T-273.15)^{**4}))$	1

次のページに続く

ID	Reaction	Rate constant	Ref.
R24b	$H^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	$10.0^{**}(16.410 - 4.888e3/T + 1.622e6/T^{**2} - 2.004e8/T^{**3})$	1
R25f	$OH^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^-$	$10.0^{**}(13.339 - 2.220e3/T + 7.333e5/T^{**2} - 1.065e8/T^{**3})$	1
R25b	$H_2O + HO_2^- \rightarrow OH^- + H_2O_2$	$(10.0^{**}(13.339 - 2.220e3/T + 7.333e5/T^{**2} - 1.065e8/T^{**3})) / (10.0^{**}(16.690 - 4.262e-2*(T-273.15) + 2.071e-4*(T-273.15)^{**2} - 5.594e-7*(T-273.15)^{**3} + 7.161e-10*(T-273.15)^{**4})) * (10.0^{**}(12.383 - 3.020e-2*(T-273.15) + 1.700e-4*(T-273.15)^{**2} - 5.151e-7*(T-273.15)^{**3} + 6.960e-10*(T-273.15)^{**4}))$	1
R26f	$OH \rightarrow H^+ + O^-$	$(10.0^{**}(16.410 - 4.888e3/T + 1.622e6/T^{**2} - 2.004e8/T^{**3})) / (10.0^{**}(12.383 - 3.020e-2*(T-273.15) + 1.700e-4*(T-273.15)^{**2} - 5.151e-7*(T-273.15)^{**3} + 6.960e-10*(T-273.15)^{**4}))$	1
R26b	$H^+ + O^- \rightarrow OH$	$10.0^{**}(16.410 - 4.888e3/T + 1.622e6/T^{**2} - 2.004e8/T^{**3})$	1
R27f	$OH^- + OH \rightarrow H_2O + O^-$	$10.0^{**}(13.339 - 2.220e3/T + 7.333e5/T^{**2} - 1.065e8/T^{**3})$	1

次のページに続く

ID	Reaction	Rate constant	Ref.
R27b	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}$	$(10.0^{**}(13.339 - 2.220\text{e}3/\text{T} + 7.333\text{e}5/\text{T}^{**}2 - 1.065\text{e}8/\text{T}^{**}3))/(10.0^{**}(16.690 - 4.262\text{e}-2*(\text{T}-273.15) + 2.071\text{e}-4*(\text{T}-273.15)^{**}2 - 5.594\text{e}-7*(\text{T}-273.15)^{**}3 + 7.161\text{e}-10*(\text{T}-273.15)^{**}4))*(10.0^{**}(12.383 - 3.020\text{e}-2*(\text{T}-273.15) + 1.700\text{e}-4*(\text{T}-273.15)^{**}2 - 5.151\text{e}-7*(\text{T}-273.15)^{**}3 + 6.960\text{e}-10*(\text{T}-273.15)^{**}4))$	1
R28f	$\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^-$	$(10.0^{**}(16.410 - 4.888\text{e}3/\text{T} + 1.622\text{e}6/\text{T}^{**}2 - 2.004\text{e}8/\text{T}^{**}3))/(10.0^{**}(4.943 - 6.230\text{e}-3*(\text{T}-273.15) + 4.125\text{e}-5*(\text{T}-273.15)^{**}2 - 8.182\text{e}-9*(\text{T}-273.15)^{**}3))$	1
R28b	$\text{H}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2$	$10.0^{**}(16.410 - 4.888\text{e}3/\text{T} + 1.622\text{e}6/\text{T}^{**}2 - 2.004\text{e}8/\text{T}^{**}3)$	1
R29f	$\text{OH}^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^-$	$10.0^{**}(13.339 - 2.220\text{e}3/\text{T} + 7.333\text{e}5/\text{T}^{**}2 - 1.065\text{e}8/\text{T}^{**}3)$	1

次のページに続く

ID	Reaction	Rate constant	Ref.
R29b	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2$	$(10.0^{**}(13.339 - 2.220\text{e}3/\text{T} + 7.333\text{e}5/\text{T}^{**}2 - 1.065\text{e}8/\text{T}^{**}3))/(10.0^{**}(16.690 - 4.262\text{e}-2*(\text{T}-273.15) + 2.071\text{e}-4*(\text{T}-273.15)^{**}2 - 5.594\text{e}-7*(\text{T}-273.15)^{**}3 + 7.161\text{e}-10*(\text{T}-273.15)^{**}4))*(10.0^{**}(4.943 - 6.230\text{e}-3*(\text{T}-273.15) + 4.125\text{e}-5*(\text{T}-273.15)^{**}2 - 8.182\text{e}-9*(\text{T}-273.15)^{**}3))$	1
R30f	$\text{H} \rightarrow \text{E}^- + \text{H}^+$	$(10.0^{**}(39.127 - 3.888\text{e}4/\text{T} + 2.054\text{e}7/\text{T}^{**}2 - 4.899\text{e}9/\text{T}^{**}3 + 4.376\text{e}11/\text{T}^{**}4))/(10.0^{**}(10.551 - 4.430\text{e}-2*(\text{T}-273.15) + 1.902\text{e}-4*(\text{T}-273.15)^{**}2 - 4.661\text{e}-7*(\text{T}-273.15)^{**}3 + 5.980\text{e}-10*(\text{T}-273.15)^{**}4))$	1
R30b	$\text{E}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}$	$10.0^{**}(39.127 - 3.888\text{e}4/\text{T} + 2.054\text{e}7/\text{T}^{**}2 - 4.899\text{e}9/\text{T}^{**}3 + 4.376\text{e}11/\text{T}^{**}4)$	1
R31f	$\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{E}^- + \text{H}_2\text{O}$	$10.0^{**}(22.970 - 1.971\text{e}4/\text{T} + 1.137\text{e}7/\text{T}^{**}2 - 2.991\text{e}9/\text{T}^{**}3 + 2.803\text{e}11/\text{T}^{**}4)$	1

次のページに続く

ID	Reaction	Rate constant	Ref.
R31b	$E^- + H_2O \rightarrow H + OH^-$	$(10.0^{**}(22.970 - 1.971e4/T + 1.137e7/T^{**2} - 2.991e9/T^{**3} + 2.803e11/T^{**4}))/((10.0^{**}(16.690 - 4.262e-2*(T-273.15) + 2.071e-4*(T-273.15)^{**2} - 5.594e-7*(T-273.15)^{**3} + 7.161e-10*(T-273.15)^{**4}))*(10.0^{**}(10.551 - 4.430e-2*(T-273.15) + 1.902e-4*(T-273.15)^{**2} - 4.661e-7*(T-273.15)^{**3} + 5.980e-10*(T-273.15)^{**4}))$	1
R32f	$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$	$10.0^{**}(9.408 - 2.827e3/T - 3.792e5/T^{**2})$	1
R32b	$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$	$10.0^{**}(-11.556 + 3.2546e4/T - 1.8623e7/T^{**2} + 4.5543e9/T^{**3} - 4.1364e11/T^{**4})$	1
R33	$HO_2^- + OH \rightarrow H_2O + O_2^-$	$(7.5/8.)*(1.00e12*np.exp(-1434.6/T))$	1
R34	$O^- + H_2O_2 \rightarrow OH^- + HO_2$	$(0.5/8.)*(1.00e12*np.exp(-1434.6/T))$	1
R35	$O^- + HO_2^- \rightarrow OH^- + O_2^-$	$1.45e13*np.exp(-2928.5/T)$	1
R36	$H_2 + O^- \rightarrow H + OH^-$	$2.32e10*np.exp(-1550.5/T)$	1
R37f	$O^- + O_2 \rightarrow O_3^-$	$3.41e11*np.exp(-1344.9/T)$	1
R37b	$O_3^- \rightarrow O^- + O_2$	$3.20e11*np.exp(-5552.1/T)$	1
R400f	$H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$	5.00E+10	1
R400b	$HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+$	2.50E+00	1
R404	$E^- + CO_2 \rightarrow CO_2^-$	7.70E+09	1
R405	$HCO_3^- + OH \rightarrow CO_3^- + H_2O$	8.50E+06	1
R406	$CO_3^{2-} + OH \rightarrow OH^- + CO_3^-$	3.90E+08	1
R407	$H + HCO_3^- \rightarrow H_2 + CO_3^-$	4.40E+04	1

次のページに続く



ID	Reaction	Rate constant	Ref.
R408	$E^- + CO_3^- \rightarrow 2 OH^- + CO_2 (- H_2O)$	3.90E+05	1
R409	$2 CO_3^- \rightarrow C_2O_6^{2-}$	1.40E+07	1
R410	$CO_3^- + H_2O_2 \rightarrow O_2^- + CO_3^{2-} + 2 H^+$	9.80E+05	1
R411	$CO_3^- + HO_2^- \rightarrow O_2^- + CO_3^{2-} + H^+$	1.00E+07	1
R412	$CO_3^- + O_2^- \rightarrow CO_3^{2-} + O_2$	4.00E+08	1
R413	$CO_2^- + CO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + CO_2$	3.00E+08	1
R414	$E^- + CO_2^- \rightarrow HCO_2^- + OH^- (- H_2O)$	1.00E+09	1
R415	$2 CO_2^- \rightarrow C_2O_4^{2-}$	6.50E+08	1
R416	$CO_2^- + O_2 \rightarrow O_2^- + CO_2$	2.00E+09	1
R417	$CO_2^- + H_2O_2 \rightarrow OH + CO_2 + OH^-$	7.30E+05	1
R418	$CO_2^- + HCO_3^- \rightarrow HCO_2^- + CO_3^-$	1.00E+03	1
R419	$C_2O_6^{2-} \rightarrow C_2O_4^{2-} + O_2$	1.00E+00	1
R420	$C_2O_6^{2-} \rightarrow 2 CO_2 + HO_2^- + OH^- (- H_2O)$	2.00E+02	1
R421	$CO_3^- + C_2O_4^{2-} \rightarrow CO_3^{2-} + C_2O_4^-$	3.00E+03	1
R422	$E^- + C_2O_4^{2-} \rightarrow C_2O_4^{3-}$	3.10E+07	1
R423	$C_2O_4^{2-} + OH \rightarrow OH^- + C_2O_4^-$	7.70E+06	1
R424	$HCO_2^- + CO_3^- \rightarrow CO_2^- + HCO_3^-$	1.50E+05	1
R425	$HCO_2^- + OH \rightarrow CO_2^- + H_2O$	3.20E+09	1
R426	$HCO_2^- + H \rightarrow H_2 + CO_2^-$	2.10E+08	1
R427	$HCO_2^- + E^- \rightarrow H_2 + CO_2^- (- H^+)$	8.00E+03	1
RCL41	$Cl^- + OH \rightarrow ClOH^-$	4.300E+09	2
RCL42	$HClO + OH \rightarrow H_2O + ClO$	9.000E+09	2
RCL43	$HClO_2 + OH \rightarrow H_2O + ClO_2$	6.300E+09	2
RCL43b	$HClO_2 \rightarrow H^+ + ClO_2^-$	5.0E+08	2
RCL44	$E^- + Cl \rightarrow Cl^-$	1.000E+10	2
RCL45	$E^- + Cl_2 \rightarrow 2 Cl^-$	1.000E+10	2
RCL46	$E^- + ClOH^- \rightarrow OH^- + Cl^-$	1.000E+10	2
RCL47	$E^- + HClO \rightarrow ClOH^-$	5.300E+10	2
RCL48	$E^- + Cl_2 \rightarrow Cl_2^-$	1.000E+10	2
RCL49	$E^- + Cl_3^- \rightarrow Cl^- + Cl_2^-$	1.000E+10	2
RCL50	$E^- + HClO_2 \rightarrow OH^- + ClO$	4.5E+10	2
RCL51	$E^- + HClO_3 \rightarrow OH^- + ClO_2$	4.000E+06	2
RCL51b	$HClO_3 \rightarrow H^+ + ClO_3^-$	5.000E+11	2
RCL52	$H + Cl \rightarrow H^+ + Cl^-$	1.000E+10	2
RCL53	$H + Cl_2^- \rightarrow H^+ + 2 Cl^-$	8.000E+09	2
RCL54	$ClOH^- + H \rightarrow H_2O + Cl^-$	1.000E+10	2
RCL55	$H + Cl_2 \rightarrow Cl_2^- + H^+$	7.000E+09	2
RCL56	$H + HClO \rightarrow ClOH^- + H^+$	1.000E+10	2
RCL57	$H + Cl_3^- \rightarrow H^+ + Cl_2^- + Cl^-$	1.000E+10	2
RCL58	$HO_2 + Cl_2^- \rightarrow 2 Cl^- + O_2 + H^+$	4.000E+09	2

次のページに続く

ID	Reaction	Rate constant	Ref.
RCL58b	$\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+$	8.600E+16	2
RCL59	$\text{HO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}_2^- + \text{O}_2$	1.000E+09	2
RCL60	$\text{HO}_2 + \text{Cl}_3^- \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}_2^- + \text{O}_2$	1.000E+09	2
RCL61	$\text{O}_2^- + \text{Cl}_2^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{O}_2$	2.000E+10	2
RCL62	$\text{O}_2^- + \text{HClO} \rightarrow \text{ClOH}^- + \text{O}_2$	7.500E+06	2
RCL63	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2^- \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{O}_2^-$	1.400E+05	2
RCL64	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}_2^- + \text{HO}_2$	1.900E+02	2
RCL65	$\text{HClO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{O}_2$	1.700E+05	2
RCL66	$\text{OH}^- + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{ClOH}^- + \text{Cl}^-$	7.300E+06	2
RCL67	$\text{OH}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^-$	3.880E+11	2
RCL68	$\text{ClOH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$	2.100E+10	2
RCL69	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{HClO}$	2.000E+02	2
RCL70	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HClO} + \text{O}_2 + \text{HCl}$	1.000E+02	2
RCL71	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HClO}$	1.000E+02	2
RCL72	$\text{Cl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HClO}_2$	1.000E+02	2
RCL73	$\text{Cl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_4 + \text{HClO} + \text{HCl}$	1.000E+02	2
RCL74	$\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{O}_2$	1.000E+05	2
RCL75	$\text{Cl}^- + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2^-$	2.100E+10	2
RCL76	$\text{ClOH}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{OH}^-$	9.000E+04	2
RCL77	$\text{Cl}^- + \text{HClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{OH}^-$	1.000E+10	2
RCL78	$\text{Cl}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_3^-$	1.000E+04	2
RCL79	$\text{ClOH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}$	6.100E+09	2
RCL80	$\text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}$	1.100E+05	2
RCL81	$2 \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}_3^-$	7.000E+09	2
RCL82	$\text{Cl}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}_2$	5.000E+04	2
RCL83	$2 \text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2$	1.500E+10	2
RCL84	$2 \text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_4$	1.000E+02	2
RCL85	$\text{HClO}_2 + \text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O} + \text{HClO}_3$	1.000E+02	2
RCLX0f	$\text{HClO} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+$	1.45E+03	A5
RCLX0b	$\text{ClO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HClO}$	5.0E+10	A5
RCLX1	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- + \text{O}_2$	3.0E+03	A5
RCLX2	$\text{ClO}^- + \text{OH} \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}^-$	8.8E+09	A5
RCLX3	$\text{ClO}^- + \text{O}_2^- \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{Cl} + \text{O}_2 (- \text{H}_2\text{O})$	2.0E+08	A5
REX0b	$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	1.40E11	A5
REX0f	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	4.0E7	A5
REX1b	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	11.6	A5
REX1f	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 (- \text{H}_2\text{O})$	3.0E-2	A5
REX2b	$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_2$	1.99E-4	A5
REX2f	$\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$	8.5E3	A5
REX3b	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_4$	1.9E-2	A5

次のページに続く

ID	Reaction	Rate constant	Ref.
REX3f	$\text{H}_2\text{CO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	2.2E1	A5
REX4b	$\text{H}_2\text{CO}_4 \rightarrow \text{HCO}_4^- + \text{H}^+$	4.0E7	A5
REX4f	$\text{H}^+ + \text{HCO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_4$	1.40E11	A5
REX6b	$\text{CO}_2 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HCO}_4^-$	2.8E2	A5
REX6f	$\text{HCO}_4^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2^-$	1.8E-3	A5
RET0f	$\text{HCO}_4^- \rightarrow \text{CO}_4^{2-} + \text{H}$	1.3	A5
RET0b	$\text{CO}_4^{2-} + \text{H} \rightarrow \text{HCO}_4^-$	5.0E10	A5

## 付録 D 放射線分解反応 json ファイルの命名と作成

均一化学反応の json ファイルを作成するには、次の 2 つの方法がある。

### D.1 テキストファイルを json ファイルにインポート

反応を text ファイルに記述し、それを json ファイルとしてインポートする。

リスト D.1.4.1 text ファイル記述例

```
# Reactions involving Fe. REF: Kelm04.
RFE0, Fe^2+ + OH > Fe^3+ + OH^-, 4.300E+08
RFE1, Fe^2+ + HO2 > H2O2 + Fe^3+ - H^+, 1.200E+06
RFE2, Fe^2+ + O^- > Fe^3+ + OH^- - H^+, 3.800E+09
RFE3, Fe^2+ + O2^- > H2O2 + Fe^3+ - 2H^+, 1.000E+07
RFE4, Fe^2+ + Cl > Fe^3+ + Cl^-, 1.300E+10
RFE5, Fe^2+ + Cl2^- > Fe^3+ + 2Cl^-, 3.100E+07
RFE6, Fe^2+ + ClO2 > ClO2^- + Fe^3+, 3.000E+03
RFE7, Fe^3+ + HO2 > Fe^2+ + H^+ + O2, 3.100E+05
RFE8, Fe^3+ + E^- > Fe^2+, 6.000E+10
RFE9, Fe^3+ + H > Fe^2+ + H^+, 1.200E+09
RFE10, Fe^3+ + H2O2 > Fe^3+ + OH + OH^-, 7.000E+01
```

---

補足: 'RGAS' および 'XRX' で始まる ID は、プログラムによって予約されているので使用できない。

---

一例は *Quickstart with GUI* にある。text ファイルでは次のような表記が必須である。

- 備考や注は行頭に '#' と記す。
- 反応を記述する行は、「固有の反応 id, 反応式, 反応速度定数」をこの順で記す。
- イオン電荷は 'HCO3^-' や 'Fe^2+' のように '^' を使って与える。イオン電荷は '^i+' のように記述する。記法 '^+2' は受け入れられない。間違った記法を見つけると、変換プログラムは sys.exit() で終了する。
- '^' の前にはスペースを置かない。
- 右矢印は、'>' と書く。

- 演算に関わる記号、 '>', '+', '-' は前後にスペースを置く。
- 各反応式に続けて、カンマ区切りを置いて、反応速度定数を記載する。
- 速度定数の単位は、2次反応については L/mol/s、1次反応については /s である。
- 反応速度定は温度の関数としても良いが、numpy が解釈可能な書式を使わなければならない。

## D.2 既存の json ファイルをコピーして編集

当面のデフォルトとしている json ファイル (radiolysis.json and K.json) は、*json* ディレクトリに置いてある。

反応式ファイルは、radiolysis\_\*.json、速度定数のファイルは、K\_\*.json と名付ける。

- どちらのファイルもアンダーバー ('\_') に続けて共通の識別名称をつける。(例) radiolysis\_hoge.json, K\_hoge.json。
- 既存の radiolysis.json、K.json をコピー、編集しても良い。
- json オブジェクトの一般的な形式は、{"key1":"value1", "key2":"value2", ... "keyn":"valuen"} となっている。
- ファイルのフォーマットの詳細は下記の通り。

## D.3 radiolysis json

全体は下記の構成となる。

リスト D.3.4.2 radiolysis json フォーマット

```
{ "elements": [List of elements],
  "names": [List of species names],
  "tex_names": [List of tex names of speceis. Order should follow that of
↔ "names"],
  "params": [Currently empty],
  "Notes": [Brief description, notes etc.],
  "reactions": [
List of reactions (format see below)
]
}
```

### D.3.1 tex\_names

Tex 表記による物質名は質量バランス決定に用いられる。

補足:

- 水和電子 ( $e(aq)^-$ ) は、"E-" と記し、その Tex 表記は、: "E^{-}" である。
- tex\_name において、正負の符号は{}で囲む。
- 化学種の名称は json ファイル内で統一する。例えば、OH<sup>-</sup> と HO<sup>-</sup> を混在させない。

### D.3.2 反応

反応式に現れるすべての化学種は、names と tex\_names に漏らさずリストされなければならない。

例



この反応は次のように表記される。

リスト D.3 4.3 反応の表記法

```
["RCL157", {"ClO-":1, "OH":1}, {"ClO-":-1, "OH":-1, "ClO":1, "OH-":1}],
```

ここで "RCL157" は反応の ID 番号であり、K\_\*.json でも用いられる。

## D.4 K json

リスト D.4 4.4 K json のフォーマット

```
{
  "General remark":{
    "Reference":"References to the adopted rate constants, if necessary.",
    "Units":"A memo. Not used in calculation",
    "Remark":"Any remark for note",
  },
  "Rate constant":{
```

(次のページに続く)

```
"T_K range": [List of temperature range, if the rate is changed at a certain_
↪temperature.],

Then, reaction IDs and its rate constant values follow, such as,

"R2": ["10.0** (12.281 - 3.768e2/T - 6.673e4/T**2 - 1.075E7/T**3)", "10.0** (-
↪47.532 + 4.920e4/T - 1.036e7/T**2)"],

...,

"RCL158": ["2.0E+08"]

}

]
```

反応速度定数の *value* であって、T(K) の関数、あるいは単一の値を `numpy` で解釈可能な **string** として記載する。**string** はプログラム中で評価される。

## 付録 E Radode 必須パラメータ

Radode を用いた計算では以下のパラメータ入力が必要になる。

### E.1 "radiolysis json file"

水溶液の放射線分解反応の json ファイル名

Default = self.data\_json\_default

### E.2 "Dose unit"

線量単位: int. 1 for Gy/s, 2 for MeV/mL/s

Default = 1

### E.3 "T(deg C)"

水温 ( $T^{\circ}\text{C}$ )。ただし、 $\alpha$  線量 $>0$  あるいは  $[\text{Cl}^-] > 0$  のときは自動的に、 $25^{\circ}\text{C}$  にセットされる。

### E.4 "Init. pO2(g) in cover gas (atm)"

気相中の初期  $\text{O}_2$  分圧、 $p(\text{atm})$ 。  $p\text{O}_2(\text{g}) = 0$ 。としたときは、 $\text{O}_2(\text{aq})$  濃度は  $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$  にセットされる。初期の水溶液中  $[\text{O}_2]$  をさらに 0 にちかづけたいときは、初期の  $p\text{O}_2(\text{g})$  を任意の小さな値、例えば  $10^{-22}$  などに設定する。

### E.5 "S/V of water phase (cm<sup>-1</sup>)"

水相の比表面積 (表面積/体積)。単位:  $\text{cm}^{-1}$

### E.6 "pH"

初期の pH



## E.7 "g-value json file"

$\beta$  及び  $\gamma$  線による G 値を定めた json ファイル名。個々の G 値は温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) の関数としても良い。  
"g\_AECL2009.json" を参照。

## E.8 "Gamma+Beta dose rate"

$\beta + \gamma$  線量。単位は、パラメータ "Dose unit" にしたがう。水相を 2 領域に分割する場合は、"irradiated volume" の線量を与える。バルク領域の線量は、パラメータ "Bulk-water Gamma+Beta dose rate" で与える。

## E.9 "Alpha dose rate"

$\alpha$  線量。単位は、パラメータ "Dose unit" にした。

## E.10 "V(plenum)/V(water)"

気相容積/水相体積。

## E.11 "Start time(s)"

解析始点 (s)。

## E.12 "Finish time(s)"

解析終点 (s)。

## E.13 "Steps"

連立 ODE を解く際の時間ステップ数。小さすぎたり、大きすぎると ode 解が不安定になる。

## 付録 F Radode オプション・パラメータ

解析制御あるいは特定の化学反応を補足・修正するためのパラメータ。

### F.1 "Init. pH<sub>2</sub>(g) in cover gas (atm)"

オプション。気相中の初期 H<sub>2</sub> 分圧 (p(atm))。

Default = 0.

### F.2 "Init. pCO<sub>2</sub>(g) in cover gas (atm)"

オプション。気相中の初期 CO<sub>2</sub> 分圧 (p(atm))。

Default = 0.

### F.3 "Add initial concentrations"

オプション。水溶液中初期濃度 (mol/dm<sup>3</sup>)

python dict フォーマット例: {"CO32-": 1.e-22, "Cl-": 1.e-22}

化学種名は放射線分解定義 json ファイルの "names" と一致するべき。

Default = {}

### F.4 "Inter-volume mass exchange"

オプション。水相を 2 領域に分割した際の、領域間の質量交換 (V(irradiated) -> V(bulk) -> V(irradiated)) を定める。このパラメータがセットされると、プログラムは自動的に水相の 2 領域分割を扱うことになる。V(bulk) は気相と界面を持ち得る。記述例: {"Vbulk/Virr": 0.001, "Mass exchange rate (/s)": 1.e-4}

Default = {}

## F.5 "Bulk-water Gamma+Beta dose rate"

オプション。バルク水相の平均の  $\gamma + \beta$  線量。パラメータ "Inter-volume mass exchange" が設定されているときに有効。

Default = 0.

## F.6 "dstep"

オプション。整数。パラメータ "Inter-volume mass exchange" が設定されているときに有効。odes の時間ステップにおいて、dstep 毎に表面反応速度を評価し、化学種の分解を odes に反映させる。精度を下げて素早く推定するためには、dstep を 1 よりも大きくすることができる。

Default = 1

## F.7 "UO2 surface area (cm<sup>-1</sup>)"

オプション。水溶液の照射体積に対する UO<sub>2</sub> 表面積。単位：cm<sup>-1</sup>。

Default = 0.

## F.8 "Y(ZrO2)"

オプション。float 数。(U,Zr)O<sub>2</sub> 中の ZrO<sub>2</sub> のモル分率。sfarea > 0 のときのみ有効。radred が、固溶体の実効的な UO<sub>2</sub> 表面積を自動的に与えるが、必要に応じて sfarea を変えて確認のこと。

Default = 0.

## F.9 "g-values pH dependence"

オプション。Bool。G 値の pH 依存性考慮するかどうかを指定。文献データとの比較では、これを有効としても実質的な向上は得られていないが、将来の改良のためにこの機能を残してある。

Default = False

## F.10 "Fix pH"

オプション。ブーリアン型。反応計算において、pH を固定するか否か。水相を 2 領域に分ける場合は、pH 固定としたとき、バルク水のみ pH 固定の対象となる。

Default = False

## F.11 "ode option"

オプション。文字列。ode ソルバーには、デフォルトで、`scipy.integrate.ode` の `vode(bdf)` を用いる。このオプションで、`"odeint"` を指定すると、`scipy.integrate.odeint` を `cython code wrap` して用いることで、若干の計算速度向上が図れるが、安定性は劣る。特に、燃料表面反応を含めた解析では不安定になる。

Default = "vode"

## F.12 "Time step type LOG"

オプション。ブーリアン型。時間刻みは、`log space`(デフォルト) か `linear space` かを指定する。燃料表面反応を含める場合は、`log space` が安定性が良い。

Default = True

## F.13 "Y-axis LOG"

オプション。ブーリアン型。結果のプロットで Y 軸 (化学種濃度) を対数 (デフォルト) とするかどうかを指定する。

Default = True

## F.14 "Air flow rate (m/sec)"

オプション。このパラメータが気相側の拡散層厚さを決める。

Default = 0.0

## F.15 "Depth factor"

オプション。いわゆる「深さ効果」を調べるためのパラメータ。

Default = 1.0

## F.16 "Partition correction"

オプション。気液界面の分配係数を変化させて影響を見るためのパラメータ。

Default = 1.0

## F.17 "Transfer coefficients (cm/s)"

オプション。気液間の移行係数、"vo2", "vh2" は *gaseq* で算出されるが、ここで任意の値に設定できる。

Default = []

## F.18 "Pre-aerated water"

オプション。ブーリアン型。水の曝気状態を指定する。曝気水にかかわる文献データとの比較解析に用いることができる。

Default = False

## F.19 "Edit reaction rates"

オプション。特定の反応の速度定数を任意に変更できる。リスト型（例）：[["R1", "R2", ...], [1.e8, 0., ...]]。反応 ID は、"radiolysis json file" のそれと合わせる。

Default = [[],[]]

## F.20 "Ionic strength (mol/L)"

イオン強度。文字列。任意のイオン強度を指定することができる。デフォルトでは、"-1"としてあり、初期組成に適合する 1 価陽イオンを仮定して、プログラム内でイオン強度が評価される。"0.0" とするとイオン強度効果は無視される。

Default = -1

## F.21 "Output time"

オプション。Radode の初期化時に、write\_option=2 としたときのみ有効。解析途中の任意の時間の出力を得るのに用いる。

Default = []

## F.22 "Options after U solubility limit"

オプション。文字列。U(VI) が溶解度に達した後、表面電極反応や表面触媒反応を継続するかどうかを指定する。

0: continue both.

- 1: terminate surface catalytic reactions.
  - 2: terminate electrode reactions on  $\text{UO}_2$ .
  - 3: terminate both.
- Default = "stop both"

Default = 0

## F.23 "Select g(Cl-) set"

オプション。塩化物水溶液の G 値に下記のいずれを用いるかを指定する。

- 0: Ignore  $\text{Cl}^-$  effects.
- 1: Set based on.<sup>71)</sup>
- 2: Set based on.<sup>61)</sup>

Default = 2

## F.24 "Initial Gas/Water equilibrium"

オプション。ブーリアン型 (=True)。False とすると、 $c(\text{O}_2)$ ,  $C(\text{H}_2)$ ,  $c(\text{CO}_2)$  は、"Add initial concentrations" で与えられる。

Default = True

## F.25 "Surface catalytic reactions"

オプション。リスト型。表面触媒反応を指定する。例:  $[[\{\text{'H}_2\text{O}_2\}: 1\}, \{\text{'OH'}:1, \text{'OH'}:-1\}, 3.E-6, 0.4],[[]]$ 。すなわち、 $[[\{\text{dict reactants}\}, \{\text{dict products}\}, \text{rate constant}, \text{effective surface area over irradiated water volume (/cm)}],[\text{Second set, if any}],\dots]$ 。反応速度単位:  $\text{cm s}^{-1}$  or  $\text{cm mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。

Default = []

## 付録 G fdradc の各モジュール

### G.1 システム要件

Anaconda あるいは Miniconda 環境が推奨されるが、必須ではない。

下記を備えた通常の python 環境で良い。

- python2.7, numpy, scipy, sympy, matplotlib, tkinter
- cython
- Windows 環境では、Cython コンパイルのために Visual C++ Build Tools が必要かもしれない。

ただし、\*\*odesgen.py\*\* において、cython を前提として `odeint(scipy.integrate.odeint)` を用いるというオプションを外せば、cython と c++ コンパイラは不要になる。

### G.2 各モジュール:

#### G.2.1 radode

$(\beta/\gamma) + \alpha$  照射による水の放射線分解反応を、気相への水素、酸素放出ならびに  $\text{UO}_2$  表面反応と合わせて計算する。

```
class radode.Radode(data_json, plot_option=True, write_option=1, othread=False)
```

ベースクラス: object

$(\beta/\gamma) + \alpha$  照射による水の放射線分解反応の計算。

メモ

codegen tutorial<sup>62)</sup> の ODES の取扱いを参考にしている。そこに、二重境膜輸送モデル<sup>63)</sup> と、 $\text{UO}_2/\text{H}_2\text{O}$  界面反応 (*Radred class Mpmz*) を追加した。水相は 2 つの領域 (被照射域と低 (無) 照射域) に分けることができる。反応速度論的解析はそれぞれの領域で行われると同時に、領域間の物質移動も扱われる。

```
__init__(data_json, plot_option=True, write_option=1, othread=False)
```

パラメータ

- **data\_json** (*string*) – Radiolysis json file name.
- **plot\_option** (*bool* (=True)) – If True, the odeint results are plotted and saved.

- **write\_option** (*int*) – 0: No digital output of calculated results, 1: the results are saved as csv file, and 2: Concentrations at the end of run will be printed out.
- **opthred** (*bool*) – If True, rplot.py is run in thread-safe mode.

`__call__(parms={}, run_number=0)`

パラメータ

- **parms** (*OrderedDict*)
- **run\_number** (*int*) – For run\_number > 0, no table output of parameters.

戻り値

- **ot** (*array*) – Time sequence (sec)
- **species\_names** (*list*) – Names of species.
- **c\_out** (*array*) – Time evolution of concentrations of species.
- **status** (*bool*) – Odes successfully solved or not.

メモ

0. write\_option == 2. の場合のみ、呼び出し側の script に値を返す。
1. 入力パラメータについて詳しく知るには、python help\_parms.py とする。
2. 手早く利用するには、下記のコマンド・ライン例によらず、*GUI* を使うことができる。

リスト G.27.1 コマンド・ライン例

```
>>> import radode as rd
>>> from collections import OrderedDict
>>> rrd = rd.Radode("radiolysis.json",1,0)
>>> # Input parameters and their values are given as a list.
>>> l = [
...     ["g-value json file", "g_AECL2009.json"],
...     ["Dose unit", 1],
...     ["T(deg C)", 20.0],
...     ["Init. pO2(g) in cover gas (atm)", 0.],
...     ["S/V of water phase (cm^-1)", 1.],
...     ["pH", 7.0],
...     ["Gamma+Beta dose rate", 1.],
...     ["Alpha dose rate",0.],
...     ["Start time(s)", 1.0e-6],
...     ["Finish time(s)",1.0e3],
...     ["Steps", 100],
...     ["V(plenum)/V(water)", 1.],
```

(次のページに続く)



```

...     ["Gas flow rate (L/min)", 0.],
...     ]
>>> # The list is converted to dict.
>>> p = OrderedDict(l)
>>> rrd(p)

```

**gaswater** (*c\_H2O, ftable*)

気体分子の初期水溶液中濃度と輸送パラメータを設定する。

パラメータ

- **c\_H2O** (*float*) – H<sub>2</sub>O mol/L
- **ftable** (*simple table*) – Gas water transport property table

戻り値

- **c\_O2** (*float*) – O<sub>2</sub>(aq) mol/L
- **c\_H2** (*float*) – H<sub>2</sub>(aq) mol/L
- **c\_CO2** (*float*) – CO<sub>2</sub>(aq) mol/L
- **pg** (*tuple, float*) – Partial gas pressures. (pO<sub>2</sub>, pH<sub>2</sub>, (pCO<sub>2</sub>))
- **ptrans** (*dict*) – Gas water transport properties

**uspec\_correction** (*Eh, pH, cco3, fcu0, decom\_uo2, decom\_ohm, decom\_co3, solid=False*)

U(VI) 化学種組成に合わせて物質収支を修正する。

パラメータ

- **Eh** (*float*) – Eh (V vs. SHE)
- **pH** (*float*) – pH in aqueous volume contacting uranium oxide surface
- **cco3** (*float*) – [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>total</sub> concentration in the same volume.
- **fcu0** (*float*) – [U(VI)] concentration in the same volume.
- **decom\_ohm** (*float*) – balance of [OH<sup>-</sup>] by UO<sub>2</sub> corrosion.
- **decom\_uo2** (*float*) – generation of [U(VI)] by UO<sub>2</sub> corrosion.
- **decom\_co3** (*float*) – balance of [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] by UO<sub>2</sub> corrosion.
- **solid** (*bool*) – If True, higher oxide scale or precipitate is formed.
- **Returns**
- **decom\_ohm** (*float*) – corrected balance of [OH<sup>-</sup>].
- **decom\_co3** (*float*) – corrected balance of [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>].

- **oxide** (*string*) – Solid uranium oxide name. Returned if `solid == True`.

**replotting** (*fpng, xaxistype, yaxistype, ophread, uytop=[0.0, 0.0]*)

結果を `rplot` モジュールでプロットする。要求に応じて、他のモジュールから呼び出してプロットをし直すことが可能。

パラメータ

- **fpng** (*string*) – png name
- **xaxistype** (*bool (=1)*) – If 1, x-axis is log scale.
- **yaxistype** (*bool*) – If 1, y-axis is log scale.
- **ophread** (*bool (= False)*) – if True, plot image is shown by `Imagemagick` display using `Popen`.
- **uytop** (*list, float (= 0.)*) – User defined y-axis limits. If `uytop=0.`, the y-limit is automatically set in the program.

**parmtable** (*parms*)

解析パラメータを表に出力する。

パラメータ **parms** (*dict*) – dict of input parameters

メモ

`SimpleTable(object)` を利用。参考: [https://github.com/akiyoko/python-simple-table/blob/master/simple\\_table.py](https://github.com/akiyoko/python-simple-table/blob/master/simple_table.py)

**set\_thread** ()

*GUI* でパラメータを替えて繰り返し計算する際に用いる。

**fini** ()

*GUI* で "Quit" ボタンを押したときに `radode` を終了する。

## G.2.2 radred

ここには `Mpmz` と `Rrdif` の2つのクラスを取めた。

*Mpmz*:  $\text{UO}_2/\text{H}_2\text{O}$  界面の電気化学反応。

*Rrdif*:  $\alpha$  照射で生成する  $\text{H}_2\text{O}_2$  の Forward-Time Variable-Space (FTVS) 法による数値拡散解析。

混成電位モデルに仮説的に導入した pH 効果については、メソッド `mod_kph` に記述されているので、改訂にはこの部分だけ手を加えれば良い。

**class radred.Mpmz**

$\text{UO}_2$  の電気化学反応に混合ポテンシャル法 (MPM) を適用した。オリジナルの MPM パラメータ<sup>64)</sup> について、3.3 節の仮説を用い、文献データへのフィッティングにより変更を加えた。

1.  $\text{H}_2\text{O}_2$  の  $\text{UO}_2$  表面での酸化反応の速度定数  $k_C$  は  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  の関数とし、
2. 反応、 $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_2^{2+}$  の速度定数  $k_A$  は、pH の関数であるとした。

パラメータ設定においては、加水分解の溶解速度を<sup>65)</sup>と<sup>66)</sup>のデータ、 $\text{ZrO}_2$  の効果を<sup>67)</sup>のデータにフィットすることで評価した。

`__init__()`

**a**

Tafel 定数

型 list of float

**limiting\_H2O2**

8.e-7 mol/cm<sup>3</sup> と設定。この  $\text{H}_2\text{O}_2$  以上では、 $k_C \times [\text{H}_2\text{O}_2]$  一定となるとしている。ここで、 $k_C$  は  $\text{H}_2\text{O}_2$  低濃度域での二酸化ウラン上での酸化速度定数である。(詳細は 3.3.2 項 参照)

型 float

**critical\_H2O2**

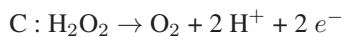
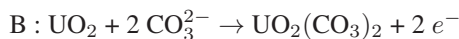
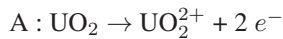
2.e-8 mol/cm<sup>3</sup> に設定。 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度がこの値以下では、 $\text{UO}_2$  表面酸化反応は進行が遅く、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解や  $\text{UO}_2^{2+}$  の加水分解反応に顕著に影響しないと仮定する。(詳細は 3.3.2 項 参照)

型 float

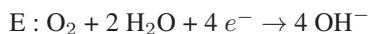
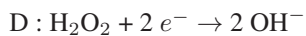
**k**

以下の反応の速度定数、["kA", "kB", "kC", "kD", "kE"]。

カソード反応



アノード反応



型 list of float

**k00**

純水な  $\text{UO}_2$  の  $k_A$ 。

型 float

**k20**

純水な  $\text{UO}_2$  の  $k_C$ 。

型 float

**n**

各反応に関与する電子数。

型 list of int

**m**

反応次数。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> では m = 0.66

型 list of float

**yi**

i = 0-4 のとき、それぞれ反応 A-E の電流密度。

i = 5 では、正味のカソード電流密度。

i = 6 では、正味の UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 電流密度。

型 list of float

**parm**

mpm.json から得たパラメータ。

型 dict

**zparm**

UO2\_H2O2.json から得たパラメータ。

型 dict

**table**

0 なら、結果のプロットにはパラメータ・テーブルをつけない。

型 Bool (= 0)

メモ

仮説パラメータ・セットについての追記

- 水溶液中で、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (あるいは、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) が、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と共存するとき、U(VI) 溶解は顕著に促進される<sup>68)</sup>。これについての仮説的な扱いは、**mod\_kA** メソッドにある。

**\_\_call\_\_** (*pH, c\_H2O2, c\_CO3, c\_O2, yZrO2, plot\_option=1, call\_option=0*)

腐食電位と UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> の電流密度を求める。

パラメータ

- **pH** (*float*)
- **c\_H2O2** (*float*) – mol/L
- **c\_CO3** (*float*) – mol/L
- **c\_O2** (*float*) – mol/L
- **yZrO2** (*float*) – mol fraction in UO<sub>2</sub> matrix.
- **plot\_option** (*bool* (= 1)) – plot the results, if 1.
- **call\_option** (*bool* (= 0)) – print c\_H2O2 for debugging purpose, if 1.

戻り値

- **ecorr** (*float*) – Corrosion potential (V vs. SCE)
- **i\_uo2** (*float*) – UO<sub>2</sub> current density (A/cm<sup>2</sup>)

**mod\_kph** (*ph*)

UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> の加水分解溶出速度の pH 依存性。

パラメータ **ph** (*float*) – Solution pH.

戻り値 **k0\_ph** (*float*) – Anodic UO<sub>2</sub> process rate constant  $k_A$  modified with pH.

**mod\_kA** (*k0\_ph*)

UO<sub>2</sub> のアノード反応に関わる速度定数  $k_A$  を、[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] と [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>T</sub> とに応じて修正する。

パラメータ **k0\_ph** (*float*) –  $k_A$  modified with ph.

戻り値 **k** (*float*) –  $k_A$  at given H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and carbonate concentrations.

**mod\_kC** (*k, c*)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> のアノード反応の速度定数を、その濃度の関数として求める。

パラメータ

- **k** (*float*) – Nominal  $k_C$ .
- **c** (*float*) – Concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

戻り値 **k** (*float*) – Concentration-dependent  $k_C$ .

**mod\_kZrO2** (*kC*)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の酸化反応速度を、ZrO<sub>2</sub> 含有量に応じて変更する。

パラメータ **kC** (*float*) – Nominal  $k_C$  on UO<sub>2</sub>.

戻り値 **kC** (*float*) –  $k_C$  for (U,Zr)O<sub>2</sub>.

**i\_component** (*j, e*)

成分の電流密度。

パラメータ

- **j** (*integer*) –  
0-4. 0: UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 1: UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (anode), 3: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (cathode), 4: O<sub>2</sub> (cathode)
- **e** (*float*) – potential (V vs. SCE)

戻り値 **dc** (*float*) – current density (A/cm<sup>2</sup>)

**decomp\_rate** (*e, option=0*)

分解速度

パラメータ

- **e** (*float*) – potential (V vs. SCE)

- **option** (*bool*) – 0 - Only d\_h2o2 is returned

戻り値

- **d\_h2o2** (*float*) – Decomposition rate of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mol/m<sup>2</sup> s)
- **d\_co3** (*float*) – Consumption rate of [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>T</sub>
- **d\_o2** (*float*) – Consumption rate of O<sub>2</sub>
- **d\_hp** (*float*) – Net change rate of :math:‘\text{H}^+‘
- **d\_ohm** (*float*) – Net change rate of OH<sup>-</sup>

**ic** (*e*)

アノード反応とカソード反応の和。

パラメータ

- **e** (*float*) – potential (V vs. SCE)
- **Returns**
- **y** (*float*) – the sum of anodic and cathodic current densities (A/cm<sup>2</sup>)

**figspan** (*x=8, y=6*)

図の x, y 軸のスパン。

パラメータ

- **x** (*integer, x\_span (= 8)*)
- **y** (*integer, y\_span (= 6)*)

**figtable** (*n=0*)

プロット出力中の table 数。

パラメータ **n** (*integer, number of tables (= 0)*)

**resfig** (*xlabel, ylabel, logx, logy, legend, title=""*)

図出力のフォーマットを行う。

パラメータ

- **xlabel** (*string*) – x-axis title.
- **ylabel** (*string*) – y-axis title.
- **logx** (*bool*) – if 1, x-axis log scale.
- **logy** (*bool*) – if 1, y-axis log scale
- **legend** (*bool*) – if 1, legends shown at "best" position.
- **title** (*string, optional.*)

**expt1** (*fname*)

比較対象実験データの csv を読み込む。

パラメータ **fname** (*string*) – file name.

**class** radred.**Rrdif** (*dxo=0.01, k=5.0, dl=0.0001, xr=0.001*)

Forward-Time Variable-Space (FTVS) method<sup>69)</sup> による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の数値拡散解析。α 線放射線分解による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成を組み込んである。

**\_\_init\_\_** (*dxo=0.01, k=5.0, dl=0.0001, xr=0.001*)

パラメータ

- **dxo** (*float (1.0e-2)*) – Width of the first segment (mm).
- **k** (*float (5.0)*) – Parameter of k method,  $dx[i] = dx[i-1] * (1. + k*dx[i-1])$
- **dl** (*float (1.0e-4)*) – Diffusion layer thickness (m).
- **xr** (*float (1.0e-3)*) – Distance to impermeable wall (m).

**\_\_call\_\_** (*a, ph, tspan, plot\_interval, grid\_option=0, mpm\_option=0, fp\_option=1*)

α 線飛程内の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成率分布を求め、拡散の数値解析を行う。

パラメータ

- **a** (*float*) – Specific alpha activity (MBq/g-UO<sub>2</sub>). If a == 0., the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration is asked on terminal.
- **ph** (*float*) – pH
- **tspan** (*float*) – Time span (sec)
- **plot\_interval** (*float*) – Time interval (sec) between the plot points.
- **grid\_option** (**=0**) (*integer*) – 0: Grid setting as given in **\_\_init\_\_**. 1: parameters for grid setting are asked on terminal.
- **mpm\_option** (**=0**) (*bool.*) – If 1, plot I\_component vs E\_corr at each c\_H2O2.
- **fp\_option** (**=1**) (*bool.*) – If 1, results of FTVS analysis are plotted.
- **initial\_dist** (*float*) – Asked on terminal when a = 0.0. (1) c(boundary layer)= c(bulk), 2 c(boundary layer)=0.0.
- **c\_const** (*float*) – Asked on terminal when a = 0.0. Constant bulk concentration (mol/L).

戻り値

- **c0** (*float*) – Surface concentration (mol/L) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- **decom\_h2o2** (*float*) – Decomposition rate (mol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- **decom\_uo2** (*float*) – Dissolution rate (mol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) of UO<sub>2</sub> .
- **q\_int** (*float*) – Production rate of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> within alpha range (mol/m<sup>2</sup> s).

- **stat\_c\_h2o2** (*float*) – Steady-state surface concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mol/L).
- **stat\_d\_uo2** (*float*) – Steady-state dissolution rate of UO<sub>2</sub> (mol/m<sup>2</sup> s).

**alpha\_radiogen** (*a*)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の放射線分解生成を計算する。

パラメータ **a** (*float*) – MBq/g- UO<sub>2</sub>

戻り値

- **I** (*list*) – Output messages.
- **q\_H2O2** (*list*) – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation rate at each grid point.
- **q\_int** (*float*) – Integral of  $q_{\text{H}_2\text{O}_2}$  within alpha range in water.

メモ

Bq/g-UO<sub>2</sub> 当たりの  $\alpha$  線量率。Hansson らの評価<sup>70)</sup> を、Geant4 解析 (11.8 mm  $\phi$  × 3 mm L デイスク) と比較検証した。

$\alpha$  線量率分布を多項式でフィットした。多項式フィッティングの結果 cut-off 距離は若干短くなっている。

**predict\_out** (*l, stat\_c\_h2o2, stat\_d\_h2o2, stat\_d\_uo2, e\_stat*)

解析条件の出力。また、定常状態予測結果。

**predict** (*ph*)

水層中での所与の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速度に対して、定常期の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の界面濃度と、UO<sub>2</sub> の溶解速度を評価する。

**decrate** (*ph, c, plot\_option=0, call\_option=0*)

Decomposition rate (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by both cathodic and anodic reactions.

パラメータ

- **ph** (*float*) – pH
- **c** (*float*) – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration (mol/L) at the surface.
- **plot\_option** (*bool.*) – If 1, plot I (A/cm<sup>2</sup>) vs E<sub>corr</sub> (V vs. SCE) at each c\_H2O2.
- **call\_option** (*bool*) – If 1, print concentrations (mol/L)

戻り値

- **decom\_h2o2** (*float*) – Decomposition rate (mol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- **decom\_uo2** (*float*) – Dissolution rate (mol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) of UO<sub>2</sub>.
- **ecorr** (*float*) – Corrosion potential (V vs. SCE).



## G.2.3 odesgen

**class** odesgen.Odesgen (*data\_json, phfix*)

ベースクラス: object

連立常微分方程式 (ODE) を生成し、解く。

**\_\_init\_\_** (*data\_json, phfix*)

放射線分解反応を定める json ファイルをロードする。

パラメータ

- **data\_json** (*string*) – Name of radiolysis data json file.
- **phfix** (*bool*) – If True, pH is fixed.

**\_\_call\_\_** (*c0, pg, xterm, ftable, elmuse, gdic, density, pH, tc, ptrans, run\_number, ionicuser, editID=[[ ], [ ]], print\_table=True*)

一連の化学種と化学反応式を用意する。

パラメータ

- **c0** (*OrderedDict*) – Initial conc. (mol/dm<sup>3</sup>)
- **pg** (*Tuple, float*) – initial gas pressure at 0 K: (p(O<sub>2</sub>), p(H<sub>2</sub>), p(CO<sub>2</sub>))
- **xterm** (*dict*) – Parameters for mass exchange between two aqueous volumes.
- **ftable** (*string*) – File object to print the table of rate constants.
- **elmuse** (*list, string*) – List of elements to be considered.
- **gdic** (*dict.*) – {"Gy/s": {'beta/gamma': gyps, 'alpha': gypsa, 'bulkdose': gyps\_b}, 'gvalue file': self.gfname, "pH dependence": self.gphtype}
- **density** (*float*) – Water density.
- **pH** (*float*) – pH
- **tc** (*float*) – Temperature (deg-C).
- **ptrans** (*dict*) – Gaseous transport properties. {'vgas':{'O<sub>2</sub>(g)': vo2, 'H<sub>2</sub>(g)':vh2}, 'kp':{'O<sub>2</sub>(g)': kpo2, 'H<sub>2</sub>(g)': kph2}, 'a\_over\_v': a\_over\_v, 'vG': vG}
- **run\_number** (*int*)
- **ionicuser** (*float (= -1.0)*) – User-supplied ionic strength. If -1.0, the ionic strength is calculated by assuming a single monovalent cation, whose concentration balances the initial anion concentrations. If 0.0, ionic strength is forced zero. User may input his own ionic strength value such as ionicuser=0.0162 for a synthetic ground water.
- **editID** (*list of reactions, whose k is modified by user. Optional.*) – [[list of string]][list of float]], as [{"R1", "R2", ...}[1.e10, 0.0, ...]]
- **print\_table** (*bool. Optioal*) – Default = True

戻り値

- **y\_init** (*list, float*) – Initial concentrations of species in ODEs.
- **species\_names** (*list*) – Names of species.
- **states** (*list (sympy)*) – sympy Symbol of species (aqueous and gas).
- **gterm** (*dict*) – Species name : Radiolytically generated amount.

**ielm** ()

radiolysis json file から解析対象となる元素リストを生成する。

戻り値 **elm** (*list*) – List of elements from radiolysis json file. If the file has not "elements" key, ["H", "O"] by default.

**stoich** (*species\_names, tex\_names*)

*radiolysis json file* から、{species\_names:stoichiometry} の辞書 (dict) を作る。気体化学種はこの中では扱わない。水溶液を 2 つの領域に分けるときは、各化学種についてそれぞれの領域に対応した項目を生成する。

パラメータ

- **species\_names** (*list, string*) – names of species.
- **tex\_names** (*list, string*) – tex names of species.

戻り値

- **elmlist** (*list, string*) – element names to be included in calculation.
- **stoichdict** (*dict*) – dict of species charge and stoichiometry.

**surfcatal** (*eqs, states*)

オプションとしての表面触媒反応項を生成する。

パラメータ

- **eqs** (*list (sympy)*) – Right-hand side of ordinary differential equations.
- **states** (*list (sympy)*) – Aqueous species.

戻り値 **eqs\_new** (*list (sympy)*) – Renewed right-hand side of ODE.

---

注: 関数 **cgen** が呼び出されるたびに、この関数が使われる。速度は犠牲になるが、将来的に触媒反応にかかわる表面積の時間変化を組み込むことを想定。

---

**cgen** (*t\_vals, y\_init, dterm, scatal, option='vode'*)

インプット・パラメータ 'option' で指定したソルバーを用いて ODE を解く。

パラメータ

- **t\_vals** (*list of float*) – Time at each step (sec).

- **y\_init** (*list, float*) – Initial concentrations of species in this cycle.
- **dterm** (*dict*) – Decomposition rate of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub> by solid surface (mol/dm<sup>3</sup>/s)
- **scatal** (*list*) – Optional surface catalytic reaction.
- **option** (*string*) – ‘vode’ to use scipy integrate ode(vode). ‘odeint’ for scipy odeint.

戻り値

- **y\_vals** (*array.*) – Calculated conc. at each t. (mol/dm<sup>3</sup>)
- **t\_got** (*array.*) – time (s<sup>-1</sup>)
- **elmlist** (*list of string*) – Element list.
- **stoichdict** (*dict*) – Species names : Formula stoichiometry.

## G.2.4 gaseq

気液界面の2重境膜モデルパラメータを計算する。

**class** gaseq.**Gaseq** (*ftable, run\_number=0*)

ベースクラス: object

**\_\_init\_\_** (*ftable, run\_number=0*)

気体の性質にかかわるデータをロードして、気液平衡パラメータの表出力を用意する。当面、H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>を対象とする。

パラメータ

- **ftable** (*File object for table output.*)
- **run\_number** (*int*)

**po2ph2** (*tc, c\_H2O, pO2, pH2, pCO2*)

水溶液への気体溶解度を求める。

パラメータ

- **tc** (*float*) – Temperature (deg-C).
- **c\_H2O** (*float*) – H<sub>2</sub>O mol / dm<sup>3</sup>
- **pO2** (*float*) – Partial pressure (atm) of O<sub>2</sub> in cover gas.
- **pH2** (*float*) – Partial pressure (atm) of H<sub>2</sub> in cover gas.
- **pCO2** (*float*) – Partial pressure (atm) of CO<sub>2</sub> in cover gas.

戻り値

- **c\_O2** (*float*) – mol/L of O<sub>2</sub>(aq).

- **c\_H2** (*float*) – mol/L of H2(aq).
- **c\_CO2** (*float*) – mol/L of CO2(aq).

**diffKp** (*tc, airflow, ccl*)

拡散係数と Henry の分配係数を求める。

パラメータ

- **tc** (*float*) – Temperature (deg-C).
- **airflow** (*float*) – Air flow rate (m/sec) for estimating gas-phase boundary thickness.
- **ccl** (*float*) – Cl mol/dm<sup>3</sup>

戻り値 **DDK** (*dict*) – Diffusivities (cm<sup>2</sup>/s) with t (deg-C) in aqueous and gas phase, and Henry's Partition Coefficients with T(K) of O2 and H2.

**gaseq** (*tc, c\_H2O, ccl, pO2, pH2, pCO2, a\_over\_v, ftable, airflow=0.0, depth\_factor=1.0*)

気液界面の 2 重境膜モデルパラメータを計算する。

パラメータ

- **tc** (*float*) – Temperature (deg-C).
- **c\_H2O** (*float*) – H2O mol/dm<sup>3</sup>
- **ccl** (*float*) – Cl mol/dm<sup>3</sup>
- **pO2** (*float*) – Partial pressure (atm) of O2 in cover gas.
- **pH2** (*float*) – Partial pressure (atm) of H2 in cover gas.
- **pCO2** (*float*) – Partial pressure (atm) of H2 in cover gas.
- **a\_over\_v** (*float*) – (A<sub>int</sub>/V<sub>aq</sub>) Gas/water interfacial area over water volume.
- **ftable** (*File object for table output*)
- **airflow** (*float*) – Optional. Air flow rate (m/sec) in gas phase.
- **depth\_factor** (*float (=1.0), optional.*) – Experimental feature to examine so-called "Depth effect" for H2(aq) reaction with OH radical.

戻り値

- **c\_O2** (*float*) – mol/L of O2.
- **c\_H2** (*float*) – mol/L of H2.
- **c\_CO2** (*float*) – mol/L of CO2.
- **vo2, vh2, vco2** (*float*) – Interfacial resistance of gases.
- **DDK["kph2"], DDK["kpo2"], DDK["kpcO2"]** (*Henry's Partition Coefficients with T(K).*)

## G.2.5 g\_pH

$\beta/\gamma$  照射について、放射線分解一次収率 (G 値) を与える。オプションとして、G 値の pH 依存性を、文献<sup>21)</sup>に基づいて算出する。同文献の図から読み取った値を用いて、g/g(pH=7.0) を `scipy interpolate` によって求めるようになっている。

$\alpha$  の G 値については、pH 依存性は考慮していない。

---

注: G 値を温度や pH の関数として扱う場合には、マスバランスを正確に取ることが重要である。そうしないと、高線量で奇妙な線量依存性が現れる可能性がある。G 値の pH 依存性をオプションとしていられるようにしたが、これまでのところ、実験データとの比較においては、この効果を入れることでの改善はほとんど見られていない。

---

**class** `g_pH.Gvals` (*gfname*, *ftable*, *gphtype*, *ccl*=0.0, *sgcl*=2)

ベースクラス: `object`

`__init__` (*gfname*, *ftable*, *gphtype*, *ccl*=0.0, *sgcl*=2)

温度の関数としての G 値をおさめた json ファイルをロードする。また、Swiatla-Wojcik の解析データをおさめた csv ファイルを読み取る。

パラメータ

- **gfname** (*string*) – g-value json file name.
- **ftable** (*File object for table output.*)
- **gphtype** (*bool*) – If 1, pH dependence of g values is considered. Not validated.
- **ccl** (*float*) – [Cl-]

`__call__` (*species\_names*, *tc*, *ph*, *density*, *run\_number*=0)

G 値をセットする。

パラメータ

- **species\_names** (*list of string*) – Names of species.
- **eq\_id** (*int*) – ID number of reaction equations.
- **tc** (*float*) – Temperature (deg-C).
- **ph** (*float*) – pH
- **density** (*float*) – Water density.
- **run\_number** (*int*)

戻り値

- **gY** (*list of float*) – beta/gamma g-values
- **gYa** (*list of float*) – alpha g-values.

- **yh2** (*string*) – H2 key.
- **yo2** (*string*) – O2 key.

**ggph** (*pht, s*)

g(pH)/g(pH=7) を計算する。

パラメータ

- **pht** (*float*) – Target pH.
- **s** (*string*) – Species name.

戻り値

- **gg7** (*float*) – g(pH)/g(pH=7.0) for Beta/Gamma.
- **id7** (*int*) – if id7 = 0, g(pH=7.0)=0. for that species, and returned value is g(pH) by Swiatla-Wojcik.

メモ

g(pH=7) が文献に拠ってばらつきがあるので、相対値 g(pH)/g(pH=7) を返すようにした。

## G.2.6 gCl

**class** gCl.G\_Cl

ベースクラス: object

**\_\_init\_\_** ()

x.**\_\_init\_\_**(...) initializes x; see help(type(x)) for signature

**gCl** (*s, n*)

塩化物水溶液における G 値の内挿値を返す。

パラメータ

- **s** (*string*) – Species name
- **n** (*integer*) – 1 for Hata et al. 2 for Morco. In radode, 2 is Default.

戻り値 **f** (*interpolation function*)

---

注: 塩化物水溶液の G 値は、文献<sup>61),71)</sup>から採った。前者をデフォルトとして採用した。

---

## G.2.7 mbalance

**class** mbalance.**Mbalance** (*ftable, elmlist, stoichdict, species\_names, time, y\_init, y\_vals, gterm, vG*)

ベースクラス: object

マスバランスを確認する。

**\_\_init\_\_** (*ftable, elmlist, stoichdict, species\_names, time, y\_init, y\_vals, gterm, vG*)

Calculate mass balance.

パラメータ

- **ftable** (*simple\_table file*)
- **elmlist** (*list*) – List of element.
- **stoichdict** (*dict*) – Species name : stoichiometry
- **species\_names**
- **time** (*float*) – Time (sec) to take mass balance.
- **y\_init** (*array*) – Initial conc. mol/dm<sup>3</sup>
- **y\_vals** (*array*) – Concentrations for time steps.
- **gterm** (*dict*) – Species name : Radiolytically generated amount
- **vG** (*float*) – Gas to Water volume ratio.

**y\_at\_t** (*t, idx=-1*)

時間 *t* における濃度 *y* を出力。

## G.2.8 davies

davies.**ionic\_strength** (*za, ca*)

イオン強度とその影響を計算する。

陰イオンに対して陽イオンを1価と仮定して計算する。それ以外の場合は、ユーザーがイオン強度の値を指定する。

パラメータ

- **za** (*list, int*) – anion valency  
(negative integer as given in stoichdict of odesgen)
- **ca** (*list, float*) – anion concentration

戻り値 **si** (*float*) – ionic strength

`davies.activity_coefficient` (*si*, *zi*)

次の Davies 近似にしたがってイオン活量係数を計算する。

$$\log_{10} f = -Qz_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right). \quad (\text{G.1})$$

パラメータ

- **si** (*float*) – Ionic strength
- **zi** (*float*) – Ion valency

戻り値 **f** (*float*) – Activity coefficient

`davies.fk` (*ko*, *za*, *zb*, *si*)

反応速度定数に及ぼすイオン強度の影響を次式で計算する。

$$\log_{10} k = \log_{10} k_0 + 1.02z_A z_B \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right). \quad (\text{G.2})$$

パラメータ

- **ko** (*float*) – Rate constant at zero ionic strength.
- **za, zb** (*float*) – Signed charge numbers of the ions involved.
- **si** (*float*) – Ionic strength.

戻り値 **kf** (*float*) – ionic-strength modified rate constant

## G.2.9 uoxides

**class** `uoxides.Uoxides`

ベースクラス: `object`

一組の pH-Eh-  $[\text{CO}_3^{2-}]_T$  に対して、安定な固体酸化ウラン相を決定する。

---

注: 溶解度と水溶性化学種は他のモジュール (`uo2spec`, `usol`) で決定される。`uo2spec` と `usol` の平衡計算では、 $\text{U}_3\text{O}_8$  は抑制されているので、ここでもこの酸化物はコメントアウトしてある。

---

`__init__` ()

`x.__init__(...)` initializes x; see `help(type(x))` for signature

**ehs** (*ph*, *aco3*)

Eh (V vs. SHE) 境界を、pH と  $[\text{CO}_3^{2-}]_T$  との関数として計算する。

パラメータ

- **ph** (*float*) – pH
- **aco3** (*float*) –  $[\text{CO}_3^{2-}]_T$  mol/L.



戻り値 **Eh** (*dict*) – Dictionary. Key: the boundary name. Value: Eh of the boundary. Example:  
 OrderedDict([('UO2/U4O9', 0.0416), ('U4O9/U3O8', 0.1426), ('U3O8/UO2CO3', 0.1602)])  
 at pH=7.0 and  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}} = 0.03$ .

**inverse\_lookup** (*d, x*)

辞書 *d* の逆引き。

**carbonate\_schoepite** ()

$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{cr}) / \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  境界を計算する。

戻り値 **phcs** (*float*) – pH at the boundary.

**which\_oxide** (*ph, eh\_in, aco3*)

所与の pH-Eh-  $[\text{CO}_3^{2-}]_T$  について、表面酸化物相を返す。

パラメータ

- **ph** (*float*) – pH
- **eh\_in** (*float*) – Eh
- **aco3** (*float*) –  $[\text{CO}_3^{2-}]_T$  . mol/L.

戻り値 **oxide** (*string*) – Stable solid uranium oxide species.

**uoxdif** (*ph, eh\_in, aco3*)

$\text{OH}^-$  あるいは  $\text{CO}_3^{2-}$  のマスバランスについて、表面酸化物が  $\text{UO}_{2.00}(\text{cr})$  であった場合との差を求める。

パラメータ

- **ph** (*float*) – pH
- **eh\_in** (*float*) – Eh
- **aco3** (*float*) –  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}}$  mol/L.

戻り値

- **doh** (*float*) – OH/U
- **dco3** (*float*) – CO3/UO2

## G.2.10 uo2spec

**class** uo2spec.**Uspec**

ベースクラス: object

**\_\_init\_\_** ()

*x.\_\_init\_\_*(...) initializes *x*; see help(type(*x*)) for signature

**interp4d** (*phv, eh\_in, cco3, cuo2*)

事前に計算しておいた、 $(\text{OH})/(\text{UO}_2^{2+})$  比と、 $(\text{CO}_3^{2-})/(\text{UO}_2^{2+})$  比を内挿する。

パラメータ

- **ph** (*float*) – pH
- **eh\_in** (*float*) – Eh (V. SHE)
- **cco3** (*float*) –  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}}$  mol/L
- **cuo2** (*float*) –  $[\text{U(VI)}]$  mol/L

戻り値

- **oh\_ratio** (*float*) – average (OH)/(UO2) of aqueous species
- **co3\_ratio** (*float*) – average (CO3)/(UO2) of aqueous species

**rangeinp** (*xtype, vin*)

条件が想定範囲を超えた場合の処理。

パラメータ

- **xtype** (*string*) – Either 'pe' or 'uo2'.
- **vin** (*float*) – Input values of pe or cuo2.

**autopH** (*ph, eh, cuo2, cco3, pKw, ohratio*)

水溶液中 U(VI) 種組成に応じて pH を再計算する。

パラメータ

- **ph** (*float*) – pH
- **eh** (*float*) – Eh V vs. SHE
- **cuo2** (*float*) –  $[\text{UO}_2^{2+}]$  mol/L.
- **cco3** (*float*) –  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}}$  mol/L
- **pKw** (*float*) – pKw
- **ohratio** (*float*) – Average  $(\text{OH}^-)/(\text{UO}_2^{2+})$  of aqueous U(VI) species.

戻り値

- **ph** (*float*) – Re-calculated pH.
- **ohratio** (*float*) – Re-calculated average  $(\text{OH}^-)/(\text{UO}_2^{2+})$  of aqueous U(VI) species.

`uo2spec.plotting` (*eh\_in, z, y\_title*)

## G.2.11 usol

水中の U(VI) 溶解度。Eh-pH- $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$  の関数として事前に求めておいた値を内挿する。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は酸化ウラン中の不純物によって不安定化される傾向にあるため、平衡計算に入れていない。

**class** usol.**Usol**

ベースクラス: object

**\_\_init\_\_** ()

UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 溶解度を、scipy RegularGridInterpolator で内挿する。

**usol** (*ph, eh, cco3, crst=True*)

パラメータ

- **ph** (*float*) – pH
- **eh** (*float*) – Eh V vs. SHE
- **cco3** (*float*) – [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>tot</sub> mol/L.
- **crst** (*bool*) – 1: Crystalline uranium oxides/metashoepite. 0: UO<sub>2</sub>(am)/metaschoepite

戻り値 **ulim** (*float*) – UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> solubility limit.

## G.2.12 pusols

プルトニウム溶解度。Pu 溶解度を、Eh-pH- [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>T</sub> の関数として事前に計算した表を内包し、それを内挿する。事前解析に用いた化学熱力学データを表 G.1 に示す。平衡解析では、[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>T</sub> に応じた [Na<sup>+</sup>] を加えており、イオン強度については Simplified Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF) モデルによっている。

仮定: 比  $[\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}]/([\text{Pu}(\text{OH})_4] + [\text{Pu}(\text{OH})_3^+])$  が、1.0 - 1000. の間にある限り、溶解度は、Pu(OH)<sub>4</sub>(am) と PuO<sub>2</sub>(am) で決まるとする。それよりも上記の比が小さいときは、Pu(OH)<sub>4</sub>(am)、大きいときは、PuO<sub>2</sub>(am) が Pu 溶解度を定める固相であるとしている。

**class** pusols.**Pusols**

ベースクラス: object

**\_\_init\_\_** ()

Pu 溶解度の事前計算データを scipy RegularGridInterpolator によって内挿する。

**pusol** (*ph, eh, cco3, limph*)

パラメータ

- **ph** (*float*) – pH
- **eh** (*float*) – Eh V vs. SHE
- **cco3** (*float*) – [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>tot</sub> mol/L.
- **limph** (*int*) – Identify solubility-limiting phase. 0 for PuO<sub>2</sub>(am), 1 for Pu(OH)<sub>4</sub>(am).

戻り値 **pulim** (*float*) – log<sub>10</sub>[Pu] solubility limit.

**buff** (*ph, cco3, limph*)

Eh (V vs. SHE) が、UO<sub>2</sub>(am, hyd)/metaschoepite あるいは、UO<sub>2</sub>(am, hyd) and UO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr) (rutherfordine) の対によって緩衝されるとしたときの Pu 溶解度を計算する。

パラメータ

- **ph** (*float*) – pH
- **cco3** (*float*) –  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}}$  mol/L.
- **limph** (*int*) – Identify solubility-limiting phase. 0 for PuO<sub>2</sub>(am), 1 for Pu(OH)<sub>4</sub>(am).

戻り値 **pulim\_buf** (*float*) – Buffered solubility limit

**aqpurat** (*ph, a\_hco3*)

比、 $[\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}]/([\text{Pu}(\text{OH})_4] + [\text{Pu}(\text{OH})_3^+])$  を計算する。

表 G.1 事前解析に用いたプルトニウム化学種の化学熱力学データ。  
特に指定の無い限り、データは文献<sup>4),11)</sup>に拠っている。

Species	LogK	H <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Pu <sup>4+</sup>	Reference and Remark
Pu <sup>3+</sup>	17.69	0	1	0	1	
Pu(CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	37.0	0	0	4	1	
Pu(CO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>6-</sup>	35.65	0	0	5	1	
Pu(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-1.2	-2	0	0	1	
Pu(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-2.3	-3	0	0	1	
Pu(OH) <sub>4</sub>	-8.5	-4	0	0	1	
PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-33.27	-4	-2	0	1	
PuOH <sup>3+</sup>	0.0	-1	0	0	1	
Pu(OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	20.134	-2	0	2	1	3.5 節参照
Pu(OH) <sub>4</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	-3.57	-4	0	2	1	3.5 節参照
(PuO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-74.04	-10	-4	0	2	
(PuO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>6-</sup>	-46.81	-12	-6	6	3	
Pu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	30.59	0	1	2	1	
Pu(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	32.69	0	1	3	1	
Pu(OH) <sub>3</sub>	-8.21	-3	1	0	1	
PuCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	25.69	0	1	1	1	
PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-18.57	-4	-2	2	1	
PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>	-15.27	-4	-2	3	1	
PuO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	-46.47	-6	-2	0	1	
PuO <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-53.27	-7	-2	0	1	estimate=Np <sup>2)</sup>
PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-17.45	-4	-1	0	1	
PuO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-23.77	-4	-2	1	1	
PuO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	-38.77	-5	-2	0	1	
PuOH <sup>2+</sup>	10.79	-1	1	0	1	
PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>5-</sup>	-12.42	-4	-1	3	1	
PuO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-41.05	-6	-1	0	1	estimate=Np <sup>2)</sup>
PuO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-12.33	-4	-1	1	1	
PuO <sub>2</sub> OH	-27.18	-5	-1	0	1	

次のページに続く

Species	LogK	H <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Pu <sup>4+</sup>	Reference and Remark
Pu(cr)	-83.74	0	4	0	1	
Pu(OH) <sub>4</sub> (am)	-0.5	-4	0	0	1	SKB_TR-06-17 High case
PuO <sub>1.61</sub> (cr)	-4.38	-3.22	0.78	0	1	
PuO <sub>2</sub> (cr)	8.03	-4	0	0	1	Deactivated in calculation
PuO <sub>2</sub> (am)	2.33	-4	0	0	1	
Pu(OH) <sub>3</sub> (cr)	1.89	-3	1	0	1	
Pu <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (s)	68.78	0	2	3	2	estimate=Am <sup>2+</sup> )
Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)	-15.25	-6	2	0	2	
PuCO <sub>3</sub> OH(s)	23.43	-1	1	1	1	
PuO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (cr)	-38.77	-6	-2	0	1	
PuO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-18.62	-4	-2	1	1	
PuO <sub>2</sub> OH(am)	-22.45	-5	-1	0	1	

### G.2.13 uox\_buffer

uox\_buffer.**ebuf**(*ph, aco3*)

水溶液中の析出の *pe* は、 $\text{UO}_2(\text{am}, \text{hyd}) / \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$  平衡によって緩衝されると仮定した<sup>10)</sup>。溶解度積、 $K_{s,0}^{\circ}$  は、文献<sup>11)</sup> から採った。

パラメータ

- **ph** (*float*) – pH.
- **aco3** (*float*) –  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}}$  mol/L

戻り値 **Eh\_buffer** (*float*) – Redox potential (V vs. SHE).

### G.2.14 carbonate

$[\text{CO}_3^{2-}]_T$  と pH から  $[\text{HCO}_3^-]$  を計算する。

carbonate.**ahco3**(*ph, cco3*)

パラメータ

- **ph** (*float*) – pH
- **cco3** (*float*) –  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}}$  mol/L

戻り値 **a\_hco3** (*float*) –  $[\text{HCO}_3^-]$  mol/L

### G.2.15 gasNaCl

NaCl 水溶液中の H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> 溶解度、ならびに H<sub>2</sub>O のモル濃度 (molarity) を求める。

`gasNaCl.get_constants()`

塩化ナトリウム水溶液の密度計算のための定数を返す。

`gasNaCl.aq_density(t, xm, calc=0)`

NaCl 水溶液の密度を計算する。

パラメータ

- **t** (*float*) – Temperature deg-C
- **xm** (*float*) – NaCl molarity mol/dm<sup>3</sup>
- **calc** (*bool* (= 0)) – If 1, parameters are calculated by `get_constants()`.

戻り値 **density** (*float*) – Density of NaCl solution g/mL.

`gasNaCl.h2o_molarity(xm, density)`

NaCl 水溶液中の H<sub>2</sub>O のモル濃度 (molarity) を計算する。

パラメータ

- **xm** (*float*) – NaCl molarity mol/dm<sup>3</sup>
- **density** (*float*) – Density g/mL

戻り値 **H2O\_molarity** (*float*) – H<sub>2</sub>O molarity mol/dm<sup>3</sup>

`gasNaCl.partition_coef(t, xm, kph2, kpo2, kpcO2)`

NaCl 水溶液中の Henry の分配係数を計算する。

パラメータ

- **t** (*float*) – Temperature deg-C
- **xm** (*float*) – NaCl molarity mol/dm<sup>3</sup>
- **kph2** (*float*) – Henry's partition coefficient for H<sub>2</sub> in pure water. Non-dimensional.
- **kpo2** (*float*) – Henry's partition coefficient for O<sub>2</sub> in pure water. Non-dimensional.

戻り値

- **kph2** (*float*) – Henry's partition coefficient for H<sub>2</sub> in NaCl solution. Non-dimensional.
- **kpo2** (*float*) – Henry's partition coefficient for O<sub>2</sub> in NaCl solution. Non-dimensional.

`gasNaCl.main()`

## G.2.16 rplot

---

注: プロットは `matplotlib` を用いている。 `matplotlib` はスレッドセーフではないので、GUI で x-y 軸の設定を変えて再プロットする際に問題がある。そこで、x-y 軸を変更して再プロットするには、サブプロセス `popen`

を使って `Imagemagick` の `display` で図のイメージを表示する。各 `popen` はこのモジュールの外で `kill` する必要がある。

---

`rplot.strname` (*name*)

`rplot.axset` (*phase, axis, ytop, ybottom, xaxistype, yaxistype, tk, legendshow*)

`rplot.celtxt` (*p*)

テキストをテーブル出力用に整形する。

パラメータ **p** (*list of tuples*) – Each tuple is (Key, Value).

戻り値 **cell\_txt** (*list of tuples for table output.*)

`rplot.rplot` (*fpng, yaxistype, steps, steptype, species\_names, t, y, vG, xterm, tc, uyttop, parm=(),  
opthread=False, xptldata=False*)

ODE 解をプロットし、ディレクトリ 'png' に、png ファイルを保存する。

パラメータ

- **fpng** (*string*) – png file name to be saved.
- **yaxistype** (*bool (=1)*) – If 1, Y axis is log scale.
- **steps** (*int*) – ode steps.
- **steptype** (*bool*) – If 1, x-axis logscale.
- **species\_names** (*list of sympy symbols, or list of string*) – species names.
- **t** (*array*) – A sequence of time (sec).
- **y** (*array, , shape (len(t), len(y0))*) – Concentration (mol/dm<sup>3</sup>)
- **vG** (*float*) – V(plenum)/V(Water)
- **xterm** (*dict*) – Parameters defining mass exchange between two aqueous vol.
- **uyttop** (*list, float*) – User defined y-limits. If 0., y-limit is automatically set.
- **parm** (*tuple*) – Calculation parameters.
- **opthread** (*bool*) – If True, pipe is used in displaying figure for keeping thread-safety.
- **xptldata** (*bool*) – If True, the sparse experimental data is plotted.

## G.2.17 csvplot

`csvplot.csvplot` (*ftable, fcsv, uylim=[0.0, 0.0], xyt=(1, 1)*)

csv ファイルとして保存してある解析結果を `rplot` を用いて再プロットする。

パラメータ

- **ftable** (*string*) – Parameter table file.

- **fcsv** (*string*) – Radode result csv file.
- **uylim** (*list float* ( $=[0., 0.]$ )) – Y-axis range.
- **xyt** (*tuple, int* ( $=[1,1]$ )) – 0 for linear, 1 for log plot.

## G.2.18 help\_parms

pydoc pager を用いて radode の各パラメータの定義を見るために用いる。

**class** help\_parms.**Helpparms**

ベースクラス: object

**\_\_init\_\_** ()

x.**\_\_init\_\_**(...) initializes x; see help(type(x)) for signature

**page** ()

**listing** (o)

パラメータ **o** (*Integer*) – if o == 0, get definition of Insispensable Parameters. if o == 1, get definition of Optional Parameters.

戻り値 **oline** (*str*) – Definitions.

## G.2.19 guicentral

以下の解析選択肢から選ぶ:

- 0. 放射線を伴わない水溶液系 (+ 気相体積) 反応速度論解析、
- 1. 単一水溶液系 (+ 気相体積) の放射線分解解析、
- 2. 2つの水溶液領域 ( $\alpha/\beta/\gamma$  照射域と、無照射領域 (あるいは、 $\gamma$  のみの照射領域) + 気相体積)、
- 3. 3. に加えて、燃料物質表面、
- 4. radode 解析結果 csv ファイルのポストプロセス。

**class** guicentral.**Guic**

ベースクラス: object

**\_\_init\_\_** ()

x.**\_\_init\_\_**(...) initializes x; see help(type(x)) for signature

**main** ()

## G.2.20 gui\_fdradc

GUI コントロールパネル。guicentral から呼ばれる。



---

注: radode を走らせるのに `killable_thread` を使っており、パラメータの入力ミス等で解析を中断 (abort) するときは、radode の thread を kill して、この GUI を終了することなく再計算できる。

---

**class** `gui_fdradc.StdoutRedirector` (*text\_widget*)

ベースクラス: `object`

`__init__` (*text\_widget*)

`x.__init__(...)` initializes `x`; see `help(type(x))` for signature

`write` (*string*)

**class** `gui_fdradc.VerticalScrolledFrame` (*parent, \*args, \*\*kw*)

ベースクラス: `Tkinter.Frame`

A pure Tkinter scrollable frame. \* Use the 'interior' attribute to place widgets inside the scrollable frame

`__init__` (*parent, \*args, \*\*kw*)

**class** `gui_fdradc.Fdrc`

`__init__` ()

`__call__` (*main, case*)

パラメータ

- **thisroot** (*TKinter root from guicentral.*)
- **case** (*integer*) – Case number by guicentral.

**fini** ()

Finish GUI.

## G.2.21 postproc

**class** `postproc.Postprocess` (*root*)

ベースクラス: `object`

Radode の結果の後処理。

下記 3 つから選択。必要に応じて実験データと比較する。

- (1) Pu 挙動を評価する。
- (2) 腐食電位や pH の時間推移をプロットする。
- (3) H<sub>2</sub>(aq), O<sub>2</sub>(aq), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>, ならびに U(VI) の水溶液中濃度変化を実験値と比較する。

`__init__` (*root*)

`x.__init__(...)` initializes `x`; see `help(type(x))` for signature

**ccpu** (*f*, *pu\_over\_u=0.0*)

Pusols を用いて、U(VI) 溶解に伴う水溶液中 Pu 濃度の変化を計算する。

パラメータ

- **f** (*File object*) – csv file: result output from Radode
- **pu\_over\_u** (*float*) – Pu inventory Pu/U

戻り値

- **t** (*List, float*) – Time (sec)
- **cpu** (*List, float*) – [Pu] limited by solubility.
- **cupu** (*List, float*) – [Pu] if congruently dissolved with U.
- **u** (*List, float*) – [U(VI)]
- **cco3t** (*float*) – Initial  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}}$ .

**gui** (*root*)

GUI

postproc.**main** ()

## G.2.22 makefname

makefname.**makefname** (*extension*, *head=""*)

日時スタンプしたファイル名を生成する。

パラメータ

- **extension** (*string*)
- **head** (*string*) – Header name of the file.

戻り値 **fname** (*string*) – File name.

## G.2.23 mkjson

水溶液の均一反応を定義した text ファイルを json ファイルに変換し、json ディレクトリに格納する。

mkjson.**mkjson** (*fname*)

Convert txt file, defining reactions, into radiolysis\_\*.json and k\_\*.json files. json files are stored in json directory.

パラメータ **fname** (*string*) – Name of text file.

戻り値 **foname** (*string*) – Name of radiolysis json file.

## G.2.24 json2math

**class** json2math.Json2math(*data\_json*)

ベースクラス: object

radiolysis json と K json ファイルを、Sphinx で読めるように latex の数式を含むテーブルに変換する。

**\_\_init\_\_**(*data\_json*)

パラメータ **data\_json** (*string*) – radiolysis json file in json directory.

**mkeqs**( )

Make equations

**mathexpr**( )

Make mathematical expressions from tex names.

**csvtable**( )

Write out csv table for Sphinx.

## G.2.25 parser

化学式構文解析

Unlicense として公開されている Zapaan/python-chemical-formula-parser( <https://github.com/Zapaan/python-chemical-formula-parser> ) を使用。

parser.**is\_balanced**(*formula*)

すべてのカッコが正しく対になっているかをチェック。

parser.**parse\_formula**(*formula*)

化学式をパースして、各元素の出現数を dict にして返す。

## G.2.26 tooltip

Tkinter のための tooltip クラス。vegaseat( <https://www.daniweb.com/programming/software-development/code/484591/a-tooltip-class-for-tkinter> ) の提案に基づく。

**class** tooltip.CreateToolTip(*widget, text='widget info'*)

ベースクラス: object

指定したウィジェットの tooltip を作成する。

**\_\_init\_\_**(*widget, text='widget info'*)

x.\_\_init\_\_(...) initializes x; see help(type(x)) for signature

**enter**(*event=None*)

**close**(*event=None*)

## G.2.27 simple\_table

SimpleTable ( [https://github.com/akiyoko/python-simple-table/blob/master/simple\\_table.py](https://github.com/akiyoko/python-simple-table/blob/master/simple_table.py) ) に若干の変更を加えた。

```
class simple_table.SimpleTable (header=None, rows=None)
```

ベースクラス: object

メモ

set\_header(header) 及び add\_row(row) では、header と row はタプルである。

```
__init__ (header=None, rows=None)
```

x.\_\_init\_\_(...) initializes x; see help(type(x)) for signature

```
set_header (header)
```

```
add_row (row)
```

```
get_table ()
```

```
print_table ()
```

```
file_table (f)
```

表をファイル f に出力。

```
plot_table ()
```

matplotlib.pyplot.table 用にパラメータを出力。

## G.2.28 killable\_thread

Tomer Filiba による Killable threads を使用。(Supplied as "public domain". <http://tomerfiliba.com/recipes/Thread2/>)

```
class killable_thread.Thread (group=None, target=None, name=None, args=(),  
                               kwargs=None, verbose=None)
```

ベースクラス: threading.Thread

```
raise_exc (exctype)
```

スレッドの文脈中で所定の例外を発生。

```
terminate ()
```

スレッドの文脈中で SystemExit する。

## 付録 H fdpbc の各モジュール

### H.1 システム要件

これらのモジュールは、*fdpbc* パッケージの概要で説明したような外部プログラムを必要とする。

### H.2 各モジュール

#### H.2.1 istp

**class** istp.**Exdem**(*macro*)

ベースクラス: object

複数の固体球状粒子内に等方に配置された放射性核種を線源として exDEM を実行する。

---

注: オプションとして、g-solid あたりの水へのエネルギー付与を計算する。

---

そのためには、マクロ・ファイルに一行付け加える必要がある。

参考:

例: B.3 デブリ粒子中の放射性核種による照射

**\_\_init\_\_**(*macro*)

初期設定。

パラメータ **macro** (*geant4 macro file.*)

**getsrc**( )

*macro* から線源情報を取得する。

戻り値

- **nr** (*int*) – Run number.
- **ni** (*int*) – Number of ion types.
- **sources** (*list, int*) – [[nuclide, source radius, decays],...]

**subdata**( )

exDEM の解析結果を取得し、各核種による水へのエネルギー付与を出力する。

## H.2.2 demdetector

Geant4 シミュレーション用に DetectorConstruction.cc と hh を用意する。また、オプションとして、demmac を用いてマクロ・ファイルを用意する。

**class** demdetector.DEMdetector (*box, r\_target*)

ベースクラス: object

Geant4 DEMDetectorYoun 用に指定する平均粒径の球状粒子充填層を生成する。

**\_\_init\_\_** (*box, r\_target*)

パラメータ

- **box** (*box object*) – Box with spheres.
- **r\_target** (*float*) – Target median values for spheres.

**mixoxides** (*yZrO2*)

G4Material for UO2 and ZrO2 mixture.

パラメータ **yZrO2** (*float*) – ZrO2 molar fraction.

戻り値 **matline** (*str*) – line defining UO2 and ZrO2 mixture.

メモ

ウラン濃縮度、燃焼度の物性への影響は考慮していない。密度は 93% TD を想定している。

**setdetector** ()

DEMDetectorConstruction.cc 及び hh ファイルを出力する。

戻り値

- **spheres** (*list, float*) – Positions and radii of spheres.
- **ind\_med** (*int*) – Index of 'Shape1' sphere.
- **matname** (*str*) – Material name.

メモ

どのシミュレーション・ケースでも球'Shape1' は線源球として定義される。

## H.2.3 demmac

**class** demmac.Mac (*spheres, ind\_med, matname*)

ベースクラス: object

複数の球状粒子線源を配置するためのマクロ・ファイルを作る。下記 3 種類のいずれかを選択する。

- 1. 単一エネルギーの  $\gamma, \alpha$
- 2.  $\beta$  スペクトル。ただし、スペクトルは別に txt ファイルにヒストグラムとして与える。
- 3. 運動エネルギーがゼロの放射性同位元素を線源球の中に分布させたもの。放射性崩壊により、ベータ線、ガンマ線、アルファ線が放出される。

---

注: ケース 3 は時間がかかり、出力も非常に膨大になる。python スクリプト、`istp.py` を使用すると、シミュレーションを実行し、ascii 出力なしで結果を整理することができる (例: B.3 デブリ粒子中の放射性核種による照射)。

---

`__init__` (*spheres, ind\_med, matname*)

パラメータ

- **spheres** (*list, float*) – Positions and radii of spheres
- **ind\_med** (*int*) – Index of 'Shape1' sphere, which is a source sphere in any simulation cases.
- **matname** (*str*) – Material name.

**setmacro** ()

球状粒子充填層データから Geant4 のマクロ・ファイルを出力する。

## H.2.4 vtu4geant

Yade 出力の vtu ファイルを Geant4 の Detector の src ファイルに変換する。

**class** vtu4geant.Box (*txtfile=False*)

ベースクラス: object

新たに指定された長方形の箱の中での球体の再配置。

`__init__` (*txtfile=False*)

vtu ファイルの読み込みと球体の並べ替え。

**rebox** (*r\_target*)

新たに指定された長方形の箱と球体位置、半径を与える。

パラメータ **r\_target** (*float*) – Target median radius for Genat4 simulation

戻り値

- **rect** (*list, float*) – Side lengths of re-defined rectangular box.
- **spn** (*list*) – New sphere positions
- **r** (*list, float*) – Scaled radius

メモ

Geant4 のシミュレーションの際に、球体の重なりがないことを保証するために、半径を 0.5% 小さくしている。

**zlong** (*rect, sp, r*)

球状粒子充填データを z 軸に沿って反復する。

パラメータ

- **rect** (*list, float*) – Single box size.
- **sp** (*list*) – Coordinates of spheres.
- **r** (*list, float*) – Sphere radius.

**vfs** (*rect, r*)

球状粒子の容積率を計算する。

パラメータ

- **rect** (*list, float*) – Box size.
- **r** (*list, float*) – Sphere radii.

戻り値 **vf** (*float*) – Sphere particle volume fraction.

## H.2.5 vtu2txt

vtu ファイルから球群の座標と半径を読み取る。

vtu2txt.**vturead**( )

## H.2.6 3dplot

vtu4geant の出力から球体配置の 3d プロットを作成する。

3dplot.**drawSphere** (*xCenter, yCenter, zCenter, r*)



# Python モジュール索引

## C

carbonate, 125  
 csvplot, 127

## D

davies, 119

## G

g\_pH, 117  
 gaseq, 115  
 gasNaCl, 125  
 gCl, 118  
 gui\_fdradc, 128  
 guicentral, 128

## H

help\_parms, 128

## I

istp, 133

## J

json2math, 131

## K

killable\_thread, 132

## M

makefname, 130  
 mbalance, 119  
 mkjson, 130

## O

odesgen, 113

## P

parser, 131  
 postproc, 129  
 pusols, 123

## R

radode, 103  
 radred, 106

## S

simple\_table, 132

## T

tooltip, 131

## U

uo2spec, 121  
 uox\_buffer, 125  
 uoxides, 120  
 usol, 122

## V

vtu2txt, 136  
 vtu4geant, 135

## 索引

- \_\_call\_\_() (*g\_pH.Gvals* のメソッド), 117
- \_\_call\_\_() (*gui\_fdradc.Fdrc* のメソッド), 129
- \_\_call\_\_() (*odesgen.Odesgen* のメソッド), 113
- \_\_call\_\_() (*radode.Radode* のメソッド), 104
- \_\_call\_\_() (*radred.Mpmz* のメソッド), 108
- \_\_call\_\_() (*radred.Rrdif* のメソッド), 111
- \_\_init\_\_() (*demdetector.DEMdetector* のメソッド), 134
- \_\_init\_\_() (*demmac.Mac* のメソッド), 135
- \_\_init\_\_() (*g\_pH.Gvals* のメソッド), 117
- \_\_init\_\_() (*gaseq.Gaseq* のメソッド), 115
- \_\_init\_\_() (*gCl.G\_Cl* のメソッド), 118
- \_\_init\_\_() (*gui\_fdradc.Fdrc* のメソッド), 129
- \_\_init\_\_() (*gui\_fdradc.StdoutRedirector* のメソッド), 129
- \_\_init\_\_() (*gui\_fdradc.VerticalScrolledFrame* のメソッド), 129
- \_\_init\_\_() (*guicentral.Guic* のメソッド), 128
- \_\_init\_\_() (*help\_parms.Helpparms* のメソッド), 128
- \_\_init\_\_() (*istp.Exdem* のメソッド), 133
- \_\_init\_\_() (*json2math.Json2math* のメソッド), 131
- \_\_init\_\_() (*mbalance.Mbalance* のメソッド), 119
- \_\_init\_\_() (*odesgen.Odesgen* のメソッド), 113
- \_\_init\_\_() (*postproc.Postprocess* のメソッド), 129
- \_\_init\_\_() (*pusols.Pusols* のメソッド), 123
- \_\_init\_\_() (*radode.Radode* のメソッド), 103
- \_\_init\_\_() (*radred.Mpmz* のメソッド), 107
- \_\_init\_\_() (*radred.Rrdif* のメソッド), 111
- \_\_init\_\_() (*simple\_table.SimpleTable* のメソッド), 132
- \_\_init\_\_() (*tooltip.CreateToolTip* のメソッド), 131
- \_\_init\_\_() (*uo2spec.Uspec* のメソッド), 121
- \_\_init\_\_() (*uoxides.Uoxides* のメソッド), 120
- \_\_init\_\_() (*usol.Usol* のメソッド), 123
- \_\_init\_\_() (*vtu4geant.Box* のメソッド), 135
- 3dplot (モジュール), 136
  
- a (*radred.Mpmz* の属性), 107
- activity\_coefficient() (*davies* モジュール), 119
- add\_row() (*simple\_table.SimpleTable* のメソッド), 132
- ahco3() (*carbonate* モジュール), 125
- alpha\_radiogen() (*radred.Rrdif* のメソッド), 112
- aq\_density() (*gasNaCl* モジュール), 126
- aqpurat() (*pusols.Pusols* のメソッド), 124
- autopH() (*uo2spec.Uspec* のメソッド), 122
- axset() (*rplot* モジュール), 127
  
- Box (*vtu4geant* のクラス), 135
- buff() (*pusols.Pusols* のメソッド), 123
  
- carbonate (モジュール), 125
- carbonate\_schoepite() (*uoxides.Uoxides* のメソッド), 121
- ccpu() (*postproc.Postprocess* のメソッド), 129
- celtxt() (*rplot* モジュール), 127
- cgen() (*odesgen.Odesgen* のメソッド), 114
- close() (*tooltip.CreateToolTip* のメソッド), 131
- CreateToolTip (*tooltip* のクラス), 131
- critical\_H2O2 (*radred.Mpmz* の属性), 107
- csvplot (モジュール), 127
- csvplot() (*csvplot* モジュール), 127
- csvtable() (*json2math.Json2math* のメソッド), 131
  
- davies (モジュール), 119
- decomp\_rate() (*radred.Mpmz* のメソッド), 109
- decreate() (*radred.Rrdif* のメソッド), 112
- DEMdetector (*demdetector* のクラス), 134
- demdetector (モジュール), 134
  
- demmac (モジュール), 134
- difKp() (*gaseq.Gaseq* のメソッド), 116
- drawSphere() (*3dplot* モジュール), 136
  
- ebuf() (*uox\_buffer* モジュール), 125
- ehs() (*uoxides.Uoxides* のメソッド), 120
- enter() (*tooltip.CreateToolTip* のメソッド), 131
- Exdem (*istp* のクラス), 133
- exptl() (*radred.Mpmz* のメソッド), 110
  
- Fdrc (*gui\_fdradc* のクラス), 129
- figspan() (*radred.Mpmz* のメソッド), 110
- figtable() (*radred.Mpmz* のメソッド), 110
- file\_table() (*simple\_table.SimpleTable* のメソッド), 132
- fini() (*gui\_fdradc.Fdrc* のメソッド), 129
- fini() (*radode.Radode* のメソッド), 106
- fk() (*davies* モジュール), 120
  
- G\_Cl (*gCl* のクラス), 118
- g\_pH (モジュール), 117
- Gaseq (*gaseq* のクラス), 115
- gaseq (モジュール), 115
- gaseq() (*gaseq.Gaseq* のメソッド), 116
- gasNaCl (モジュール), 125
- gaswater() (*radode.Radode* のメソッド), 105
- gCl (モジュール), 118
- gCl() (*gCl.G\_Cl* のメソッド), 118
- get\_constants() (*gasNaCl* モジュール), 125
- get\_table() (*simple\_table.SimpleTable* のメソッド), 132
- getsrc() (*istp.Exdem* のメソッド), 133
- ggph() (*g\_pH.Gvals* のメソッド), 118
- gui() (*postproc.Postprocess* のメソッド), 130
- gui\_fdradc (モジュール), 128
- Guic (*guicentral* のクラス), 128
- guicentral (モジュール), 128
- Gvals (*g\_pH* のクラス), 117
  
- h2o\_molarity() (*gasNaCl* モジュール), 126
- help\_parms (モジュール), 128
- Helpparms (*help\_parms* のクラス), 128
  
- i\_component() (*radred.Mpmz* のメソッド), 109
- ic() (*radred.Mpmz* のメソッド), 110
- ielm() (*odesgen.Odesgen* のメソッド), 114
- interp4d() (*uo2spec.Uspec* のメソッド), 121
- inverse\_lookup() (*uoxides.Uoxides* のメソッド), 121
- ionic\_strength() (*davies* モジュール), 119
- is\_balanced() (*parser* モジュール), 131
- istp (モジュール), 133
  
- Json2math (*json2math* のクラス), 131
- json2math (モジュール), 131
  
- k (*radred.Mpmz* の属性), 107
- k00 (*radred.Mpmz* の属性), 107
- k20 (*radred.Mpmz* の属性), 107
- killable\_thread (モジュール), 132
  
- limiting\_H2O2 (*radred.Mpmz* の属性), 107
- listing() (*help\_parms.Helpparms* のメソッド), 128
  
- m (*radred.Mpmz* の属性), 108
- Mac (*demmac* のクラス), 134

main () (*gasNaCl* モジュール), 126  
 main () (*guicentral.Guic* のメソッド), 128  
 main () (*postproc* モジュール), 130  
 makefname (モジュール), 130  
 makefname () (*makefname* モジュール), 130  
 mathexpr () (*json2math.Json2math* のメソッド), 131  
 Mbalance (*mbalance* のクラス), 119  
 mbalance (モジュール), 119  
 mixoxides () (*demdetector.DEMdetector* のメソッド), 134  
 mkeqs () (*json2math.Json2math* のメソッド), 131  
 mkjson (モジュール), 130  
 mkjson () (*mkjson* モジュール), 130  
 mod\_kA () (*radred.Mpmz* のメソッド), 109  
 mod\_kC () (*radred.Mpmz* のメソッド), 109  
 mod\_kph () (*radred.Mpmz* のメソッド), 109  
 mod\_kZrO2 () (*radred.Mpmz* のメソッド), 109  
 Mpmz (*radred* のクラス), 106  
  
 n (*radred.Mpmz* の属性), 107  
  
 Odesgen (*odesgen* のクラス), 113  
 odesgen (モジュール), 113  
  
 page () (*help\_params.Helpparams* のメソッド), 128  
 parm (*radred.Mpmz* の属性), 108  
 parmtable () (*radode.Radode* のメソッド), 106  
 parse\_formula () (*parser* モジュール), 131  
 parser (モジュール), 131  
 partition\_coef () (*gasNaCl* モジュール), 126  
 plot\_table () (*simple\_table.SimpleTable* のメソッド), 132  
 plotting () (*uo2spec* モジュール), 122  
 po2ph2 () (*gaseq.Gaseq* のメソッド), 115  
 postproc (モジュール), 129  
 Postprocess (*postproc* のクラス), 129  
 predict () (*radred.Rrdif* のメソッド), 112  
 predict\_out () (*radred.Rrdif* のメソッド), 112  
 print\_table () (*simple\_table.SimpleTable* のメソッド), 132  
 pusol () (*pusols.Pusols* のメソッド), 123  
 Pusols (*pusols* のクラス), 123  
 pusols (モジュール), 123  
  
 Radode (*radode* のクラス), 103  
 radode (モジュール), 103  
 radode\_example (モジュール), 43  
 radred (モジュール), 106  
 radred\_example\_mpm (モジュール), 47  
 raise\_exc () (*killable\_thread.Thread* のメソッド), 132  
 rangeinp () (*uo2spec.Uspec* のメソッド), 122  
 rebox () (*vtu4geant.Box* のメソッド), 135  
 replotting () (*radode.Radode* のメソッド), 106  
 resfig () (*radred.Mpmz* のメソッド), 110  
 rplot () (*rplot* モジュール), 127  
 Rrdif (*radred* のクラス), 111  
  
 set\_header () (*simple\_table.SimpleTable* のメソッド), 132  
 set\_thread () (*radode.Radode* のメソッド), 106  
 setdetector () (*demdetector.DEMdetector* のメソッド), 134  
 setmacro () (*demmac.Mac* のメソッド), 135  
 simple\_table (モジュール), 132  
 SimpleTable (*simple\_table* のクラス), 132  
 StdoutRedirector (*gui\_fdradc* のクラス), 129  
 stoich () (*odesgen.Odesgen* のメソッド), 114  
 strname () (*rplot* モジュール), 127  
 subdata () (*istp.Exdem* のメソッド), 133  
 surfcatal () (*odesgen.Odesgen* のメソッド), 114  
  
 table (*radred.Mpmz* の属性), 108  
 terminate () (*killable\_thread.Thread* のメソッド), 132  
 Thread (*killable\_thread* のクラス), 132  
 tooltip (モジュール), 131  
  
 uo2spec (モジュール), 121  
 uox\_buffer (モジュール), 125  
  
 uoxdif () (*uoxides.Uoxides* のメソッド), 121  
 Uoxides (*uoxides* のクラス), 120  
 uoxides (モジュール), 120  
 Usol (*usol* のクラス), 122  
 usol (モジュール), 122  
 usol () (*usol.Usol* のメソッド), 123  
 Uspec (*uo2spec* のクラス), 121  
 uspec\_correction () (*radode.Radode* のメソッド), 105  
  
 VerticalScrolledFrame (*gui\_fdradc* のクラス), 129  
 vfs () (*vtu4geant.Box* のメソッド), 136  
 vtu2txt (モジュール), 136  
 vtu4geant (モジュール), 135  
 vturead () (*vtu2txt* モジュール), 136  
  
 which\_oxide () (*uoxides.Uoxides* のメソッド), 121  
 write () (*gui\_fdradc.StdoutRedirector* のメソッド), 129  
  
 y\_at\_t () (*mbalance.Mbalance* のメソッド), 119  
 yi (*radred.Mpmz* の属性), 108  
  
 zlong () (*vtu4geant.Box* のメソッド), 136  
 zparm (*radred.Mpmz* の属性), 108

This is a blank page.



