JAERI-M
90-084

高温工学試験研究炉(HTTR)雰囲気における放射性有機ヨウ素の挙動

1990年6月

佐伯　正克・中島　幹雄・佐川　千明
正木　信行・平林　孝圀・荒殿　保幸

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは，日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは，日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて，お申しこしください。なお，このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1990

編集兼発行　日本原子力研究所
印　　刷　いばらき印刷㈱

高温工学試験研究炉（HTTR）雰囲気における放射性有機ヨウ素の挙動

日本原子力研究所東海研究所化学部
佐伯　正克・中島　幹雄・佐川　千明
正木　信行・平林　孝圀・荒殿　保幸

（1990年5月8日受理）

HTTR雰囲気における放射性有機ヨウ素の生成及び分解挙動について調べた。粒子燃料から漏洩したCsIを模擬し，$Na^{125}I$を付着した黒鉛を，純He及びHeに酸素などを添加した雰囲気中で加熱し，有機ヨウ素の生成挙動及び生成後の分解挙動について実験し，次のような結果を得た。

He気流中で黒鉛との反応により生成する有機ヨウ素は，黒鉛から放出される炭化水素を炭素源としている。従って，有機ヨウ素への変換率は，黒鉛の加熱前処理により著しく減少した。生成した有機ヨウ素を高温の反応管中へ再循環すると，容易に分解されてしまう。有機ヨウ素を加熱した黒鉛床に通した場合には，黒鉛床温度が90℃であっても，70％以上が分解した。酸素及び水蒸気の混入は，いずれも有機ヨウ素への変換率を著しく減少させた。

これらの結果は，HTTR通常運転時には原子炉圧力容器中に有機ヨウ素が存在する確率は非常に小さいこと，及び仮想事故時における有機ヨウ素割合は，軽水炉と同じ有機ヨウ素割合と考えて差し支えないことを示している。

東海研究所：〒319－11　茨城県那珂郡東海村白方字白根2－4

Behavior of Radioactive Organic Iodide in an Atmosphere of High Temperature Gas-cooled Reactor

Masakatsu SAEKI, Mikio NAKASHIMA, Chiaki SAGAWA
Nobuyuki M. MASAKI, Takakuni HIRABAYASHI and Yasuyuki ARATONO

Department of Chemistry
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 8, 1990)

Formation and decomposition behavior of radioactive organic iodide have been studied in an atmosphere of High Temperature Gas-cooled Reactor (High Temperature Engineering Test Reactor, HTTR). $Na^{125}I$ was chosen for radioactive iodine source instead of CsI diffusing from coated fuel particles. $Na^{125}I$ adsorbed on graphite was heated in pure He and He containing O_2 or H_2O atmosphere. The results obtained are as follows.

It was proved that organic iodide was formed with organic radicals released from graphite even in He atmosphere. Thus, the interchange rate of inorganic iodide with organic iodide was remarkably decreased with prolonged preheat-treatment period at 1000°C. Organic iodide formed was easily decomposed by its recirculation into hot reaction tube kept at 900°C. When organic iodide was passed through powdered graphite bed, more than 70% was decomposed at 90°C. Oxygen and water vapour intermixed in He suppressed the interchange rate of inorganic iodide with organic iodide.

These results suggest that organic iodide rarely exists in the pressure vessel under normal operating condition of HTTR, and, under hypothetical accident condition of HTTR, organic iodide fraction never exceeds the value used for a safety assessment of light water reactor.

Keywords: HTTR, Organic Iodide, Carbon Sources, Thermal Decomposition, Oxygen, Water Vapour, Reaction Mechanism, Hypothetical Accident

目　　次

1. 緒　言 …… 1
2. 実　験 …… 1
2.1 実験試料 …… 1
2.2 実験装置及び実験方法 …… 1
3. 実験結果 …… 2
4. 考　察 …… 3
4.1 有機ヨウ素の生成反応機構からみた生成・分解挙動 …… 3
4.2 有機ヨウ素の熱分解 …… 5
4.3 有機ヨウ素割合の上限を決定する因子 …… 5
5. 結　論 …… 6
参考文献 …… 7

Contents

1. Introduction …… 1
2. Experimental …… 1
2.1 Materials …… 1
2.2 Experimental apparatus and experimental procedure …… 1
3. Results …… 2
4. Discussion …… 3
4.1 Explanation of formation and decomposition behavior of organic iodide by formation reaction mechanism of organic iodide …… 3
4.2 Thermal decomposition of organic iodide …… 5
4.3 Factors determining maximum organic iodide fraction …… 5
5. Conclusions …… 6
References …… 7

1. 緒　　言

有機ヨウ素は無機ヨウ素に比べ，フィルター等による除去がやや難しく，HTTR雰囲気下でのその割合を知っておくことは重要である。

有機ヨウ素の生成機構や挙動に関しては，軽水炉事故時，原子燃料再処理に関連して多くの研究がなされている[1-3]。特に，最近では軽水炉事故時において，緊急冷却装置等によるスプレイ水に捕捉された後のヨウ化物イオン(I^-)の放射線化学的変化に対する研究が活発に行われている[4,5]。

ガス炉関連でも，改良ガス冷却炉（AGR）について多くの研究が1960年代に報告されている[6-9]。しかし，いずれの研究も雰囲気が異なっており，ヘリウムを中心にした雰囲気中での実験結果は殆ど無い。

HTTRでは1次冷却材としてヘリウムガスを用いており，且つ，1次冷却材の温度が高いため，有機ヨウ素は生成し難く，仮に生成したとしても容易に分解してしまうと予想される。しかし，炉心に大量の黒鉛を使用しているため，有機ヨウ素を構成する炭素の量は多い。従って，黒鉛と無機ヨウ素の反応により，どの程度有機ヨウ素に変換されるか，生成した有機ヨウ素はどの様に挙動するかについて実験的に検証した。

2. 実　　験

2.1 実験試料

実験に使用した放射性ヨウ素源をTable 1に示す。炉心に存在し得る，最も確からしいヨウ素の無機化学形はCsI（ヨウ化セシウム）であるので，化学的性質が類似しているNaI（ヨウ化ナトリウム）をヨウ素源に用いた。また，有機ヨウ素に変化した割合を実験に使用したヨウ素量の関数として調べる目的で，天然組成のキセノンとヨウ素（I_2)の混合物を容積約10 mlの石英アンプルに封入し，JRR－4で中性子照射し，$^{124}Xe(n,\gamma)^{125}Xe$反応で生ずる，$^{125}Xe$の壊変生成物である$^{125}I$を使用した。この場合のヨウ素量は，実験後アルカリトラップに捕捉された量を，ICP－AES装置（島津製作所製，ICPV－1000型）を用いて定量して決定した。

実験に使用した黒鉛は次の通りである。有機ヨウ素生成試験用黒鉛試料として，東洋炭素製IG－11及びIG－110と米国UCC社製PGX－40，有機ヨウ素熱分解試験用の黒鉛床として天然黒鉛の粉末を用いた。

2.2 実験装置及び実験方法

Fig. 1に一般的実験に用いた実験装置の概念図を示す。放射能強度既知の$Na^{125}I$溶液一定量を，黒鉛試料片に塗布乾燥し，石英ガラス製の反応管中に置き，ヘリウム気流中で室温から毎分5

1. 緒　　言

有機ヨウ素は無機ヨウ素に比べ，フィルター等による除去がやや難しく，HTTR雰囲気下でのその割合を知っておくことは重要である。

有機ヨウ素の生成機構や挙動に関しては，軽水炉事故時，原子燃料再処理に関連して多くの研究がなされている[1-3]。特に，最近では軽水炉事故時において，緊急冷却装置等によるスプレイ水に捕捉された後のヨウ化物イオン(I^-)の放射線化学的変化に対する研究が活発に行われている[4,5]。

ガス炉関連でも，改良ガス冷却炉（AGR）について多くの研究が1960年代に報告されている[6-9]。しかし，いずれの研究も雰囲気が異なっており，ヘリウムを中心にした雰囲気中での実験結果は殆ど無い。

HTTRでは1次冷却材としてヘリウムガスを用いており，且つ，1次冷却材の温度が高いため，有機ヨウ素は生成し難く，仮に生成したとしても容易に分解してしまうと予想される。しかし，炉心に大量の黒鉛を使用しているため，有機ヨウ素を構成する炭素の量は多い。従って，黒鉛と無機ヨウ素の反応により，どの程度有機ヨウ素に変換されるか，生成した有機ヨウ素はどの様に挙動するかについて実験的に検証した。

2. 実　　験

2.1 実験試料

実験に使用した放射性ヨウ素源をTable 1に示す。炉心に存在し得る，最も確からしいヨウ素の無機化学形はCsI（ヨウ化セシウム）であるので，化学的性質が類似しているNaI（ヨウ化ナトリウム）をヨウ素源に用いた。また，有機ヨウ素に変化した割合を実験に使用したヨウ素量の関数として調べる目的で，天然組成のキセノンとヨウ素（I_2)の混合物を容積約10 mlの石英アンプルに封入し，JRR－4で中性子照射し，$^{124}Xe(n,\gamma)^{125}Xe$反応で生ずる，$^{125}Xe$の壊変生成物である$^{125}I$を使用した。この場合のヨウ素量は，実験後アルカリトラップに捕捉された量を，ICP－AES装置（島津製作所製，ICPV－1000型）を用いて定量して決定した。

実験に使用した黒鉛は次の通りである。有機ヨウ素生成試験用黒鉛試料として，東洋炭素製IG－11及びIG－110と米国UCC社製PGX－40，有機ヨウ素熱分解試験用の黒鉛床として天然黒鉛の粉末を用いた。

2.2 実験装置及び実験方法

Fig. 1に一般的実験に用いた実験装置の概念図を示す。放射能強度既知の$Na^{125}I$溶液一定量を，黒鉛試料片に塗布乾燥し，石英ガラス製の反応管中に置き，ヘリウム気流中で室温から毎分5

℃の速度で900℃まで加熱した。放出される無機ヨウ素は0.1M NaOH溶液で，生成する有機ヨウ素は液体窒素温度のコールドトラップで捕集後，室温に戻しトルエントラップに移行してから定量した。^{125}I の定量には，液体シンチレーションカウンタ（パッカード社製，TRI－CARB－4530型）を用いた。ヘリウム気流への添加物の混入は，Fig.1の酸素ポンプと記した部分から行った。

Fig.2に生成した有機ヨウ素の熱分解挙動を調べるために用いた装置概念図を示す。まず，上記の方法により生成した有機ヨウ素を，一方のコールドトラップに捕捉した。この時の生成量は予め較正してあるイオンチェンバにより定量した。このコールドトラップを室温に戻し，2つの四方コックを切り替えて900℃に保たれている反応管へ有機ヨウ素を再循環した。分解しなかった有機ヨウ素は2番目のコールドトラップに捕捉した後，定量した。Fig.3には，有機ヨウ素の分解を黒鉛床の温度の関数として調べた際に用いた実験装置概念図を示す。Fig.1に示した装置と同様に実験したが，有機ヨウ素の生成量はイオンチェンバにより，分解しなかった有機ヨウ素の定量はコールドトラップに捕捉して行った。

3. 実 験 結 果

加熱による有機不純物除去が不完全な黒鉛上に塗布した$Na^{125}I$を試料として，ヘリウム気流中で加熱した際に生成する有機ヨウ素量と加熱温度の関係を，Fig.4に示す。有機ヨウ素は約250℃から生成しはじめ，300℃で最大生成率を示し，650℃以上では生成は認められなくなった。この結果は，黒鉛との反応により生成する有機ヨウ素も，黒鉛から放出される炭化水素を炭素源にしていることを示唆しているように見える。そこで，黒鉛の加熱前処理の効果について実験した。結果をTable 2に示す。黒鉛試料にIG－11を用いた場合が最も顕著に前処理の効果が認められたが，IG－11及びIG－110いずれを試料とした場合も，1000℃で26時間前処理すると有機ヨウ素への変換率は2.5％以下に低下した。PGX－40を用いた場合の結果では，加熱前処理無しの場合の有機ヨウ素への変換率は，3.7％であったが，ヘリウム気流中1000℃で6時間加熱処理したPGX－40を用いた場合には，変換率は0.13％に激減した。この結果は，先の予測が正しかったことを示しており，黒鉛を十分加熱処理すれば，無機ヨウ素が存在しても，有機ヨウ素へは変換され難いことを示している。

1次冷却材は循環して使用されるので，高温ヘリウム気流中に置いた黒鉛上に，一度生成した有機ヨウ素を再循環する実験を行った。温度を900℃に設定した場合には，一回の循環で98.3±0.5％の有機ヨウ素が分解され，分解したヨウ素は実験装置壁などに吸着されてしまい，再び有機ヨウ素に変換されることは無いことが実証された。再循環により，有機ヨウ素が高温部分を通過するための滞在時間は，反応管の大きさ，均熱部の広さ及びキャリアーガスの流速から，1分程度と計算される。従って，有機ヨウ素はこれまで報告されているように非常に熱的に不安定であることが分かる[6,10]。また，この結果は，HTTR通常運転時には原子炉圧力容器中に有機ヨウ素が存在する確率は小さいことを示している。

HTTRの安全評価では，1次冷却設備二重管破断事故を想定している。破断事故発生後，圧力

℃の速度で900℃まで加熱した。放出される無機ヨウ素は0.1M NaOH溶液で，生成する有機ヨウ素は液体窒素温度のコールドトラップで捕集後，室温に戻しトルエントラップに移行してから定量した。^{125}I の定量には，液体シンチレーションカウンタ（パッカード社製，TRI－CARB－4530型）を用いた。ヘリウム気流への添加物の混入は，Fig.1の酸素ポンプと記した部分から行った。

Fig.2に生成した有機ヨウ素の熱分解挙動を調べるために用いた装置概念図を示す。まず，上記の方法により生成した有機ヨウ素を，一方のコールドトラップに捕捉した。この時の生成量は予め較正してあるイオンチェンバにより定量した。このコールドトラップを室温に戻し，2つの四方コックを切り替えて900℃に保たれている反応管へ有機ヨウ素を再循環した。分解しなかった有機ヨウ素は2番目のコールドトラップに捕捉した後，定量した。Fig.3には，有機ヨウ素の分解を黒鉛床の温度の関数として調べた際に用いた実験装置概念図を示す。Fig.1に示した装置と同様に実験したが，有機ヨウ素の生成量はイオンチェンバにより，分解しなかった有機ヨウ素の定量はコールドトラップに捕捉して行った。

3. 実 験 結 果

加熱による有機不純物除去が不完全な黒鉛上に塗布した$Na^{125}I$を試料として，ヘリウム気流中で加熱した際に生成する有機ヨウ素量と加熱温度の関係を，Fig.4に示す。有機ヨウ素は約250℃から生成しはじめ，300℃で最大生成率を示し，650℃以上では生成は認められなくなった。この結果は，黒鉛との反応により生成する有機ヨウ素も，黒鉛から放出される炭化水素を炭素源にしていることを示唆しているように見える。そこで，黒鉛の加熱前処理の効果について実験した。結果をTable 2に示す。黒鉛試料にIG－11を用いた場合が最も顕著に前処理の効果が認められたが，IG－11及びIG－110いずれを試料とした場合も，1000℃で26時間前処理すると有機ヨウ素への変換率は2.5％以下に低下した。PGX－40を用いた場合の結果では，加熱前処理無しの場合の有機ヨウ素への変換率は，3.7％であったが，ヘリウム気流中1000℃で6時間加熱処理したPGX－40を用いた場合には，変換率は0.13％に激減した。この結果は，先の予測が正しかったことを示しており，黒鉛を十分加熱処理すれば，無機ヨウ素が存在しても，有機ヨウ素へは変換され難いことを示している。

1次冷却材は循環して使用されるので，高温ヘリウム気流中に置いた黒鉛上に，一度生成した有機ヨウ素を再循環する実験を行った。温度を900℃に設定した場合には，一回の循環で98.3±0.5％の有機ヨウ素が分解され，分解したヨウ素は実験装置壁などに吸着されてしまい，再び有機ヨウ素に変換されることは無いことが実証された。再循環により，有機ヨウ素が高温部分を通過するための滞在時間は，反応管の大きさ，均熱部の広さ及びキャリアーガスの流速から，1分程度と計算される。従って，有機ヨウ素はこれまで報告されているように非常に熱的に不安定であることが分かる[6,10]。また，この結果は，HTTR通常運転時には原子炉圧力容器中に有機ヨウ素が存在する確率は小さいことを示している。

HTTRの安全評価では，1次冷却設備二重管破断事故を想定している。破断事故発生後，圧力

容器内の気体は対流による自然循環を起こす。従って，圧力容器内の気体は，燃料領域を通り上部へと上昇し，圧力容器壁に沿って下部へと下降する。この際燃料領域で，仮に有機ヨウ素が発生したとして，圧力容器内を循環中に熱分解するか否かを確認するため，生成した有機ヨウ素を加熱した黒鉛床に通す実験を行った。Fig.5に，有機ヨウ素の分解率と黒鉛床の温度の関係を示す。黒鉛床の温度は600℃から90℃まで変化させた。この場合にも，有機ヨウ素が黒鉛床中に滞在する時間は1分程度であるが，図に示す通り，400℃までは100％分解し，200℃でも90％以上が分解した。しかし，90℃になると分解率は70％台に低下することが明らかになった。

破断事故時には炉心へ空気が侵入するため，酸素の存在が無機ヨウ素の有機ヨウ素への変換率に及ぼす効果について調べた。Fig.6に結果を示す。有機ヨウ素への変換率は，添加する酸素濃度と共に減少し，酸素10％では純ヘリウム（本実験系では30 ppmの酸素を含む）中における変換率の40％以下になった。

HTTRの主冷却系には加圧水冷却器による冷却系が予定されている。仮に，伝熱管が破損し，一次冷却材側へ水蒸気が混入した場合を想定し，水蒸気存在下における有機ヨウ素への変換率を測定した。結果をTable 3に示す。約200 kPaの水蒸気混入により，有機ヨウ素への変換率は，純ヘリウム中における値の約半分に減少した。

反応に関与しているヨウ素あるいは炭素源の絶対量に関する情報を得るため，Fig.1に示した装置を用い，反応管内に黒鉛（IG－11）約8 gを置き900℃に保温した状態で，反応管上流側にセットしたアンプルブレーカから照射したキセノンを添加した。結果をFig.7及びFig.8に示す。Fig.7は使用したヨウ素量と有機ヨウ素に変化した率の関係を示したものであるが，変換率は明らかにヨウ素使用量と共に減少した。しかし，有機ヨウ素に変化した量に換算した結果(Fig.8）はほぼ一定値を示した。従って，有機ヨウ素を構成する炭素源量（有機ラジカル等）が十分多い場合には，有機ヨウ素への変換率は雰囲気に存在するヨウ素量により決定されることになる。逆に，炭素源となり得る物質が少ない場合には，有機ヨウ素への変換量は炭素源により決定されてしまうことになる。

4. 考　　察

4.1 有機ヨウ素の生成反応機構からみた生成・分解挙動

放射性有機ヨウ素と通称される有機化合物は，原子燃料再処理時や原子炉の安全性に関連して，その揮発性のために非常に重視されてきた[1,11]。Fig.9に放射性有機ヨウ素の典型的ラジオガスクロマトグラムを示すが[12]，その組成はヨウ化メチルを主成分（90％以上）とした直鎖状化合物であり，組成も常にほぼ一定である[13,14]。有機ヨウ素の生成機構に関しては，古くから多くの研究者によって実験的に調べられてきた[1-3]。現在では反応系内に存在する有機不純物（グリース，機械油，ペイント等）から，種々の分解過程（放射線分解，酸化分解，熱分解等）で生成する有機ラジカルと，原子状（I）或は分子状（I_2）のヨウ素が反応して生成することが，種々の系において実証されており，広く一般にも受け入れられるようになってきた[15]。この機構を化学反応式

容器内の気体は対流による自然循環を起こす。従って，圧力容器内の気体は，燃料領域を通り上部へと上昇し，圧力容器壁に沿って下部へと下降する。この際燃料領域で，仮に有機ヨウ素が発生したとして，圧力容器内を循環中に熱分解するか否かを確認するため，生成した有機ヨウ素を加熱した黒鉛床に通す実験を行った。Fig.5に，有機ヨウ素の分解率と黒鉛床の温度の関係を示す。黒鉛床の温度は600℃から90℃まで変化させた。この場合にも，有機ヨウ素が黒鉛床中に滞在する時間は1分程度であるが，図に示す通り，400℃までは100％分解し，200℃でも90％以上が分解した。しかし，90℃になると分解率は70％台に低下することが明らかになった。

破断事故時には炉心へ空気が侵入するため，酸素の存在が無機ヨウ素の有機ヨウ素への変換率に及ぼす効果について調べた。Fig.6に結果を示す。有機ヨウ素への変換率は，添加する酸素濃度と共に減少し，酸素10％では純ヘリウム（本実験系では30 ppmの酸素を含む）中における変換率の40％以下になった。

HTTRの主冷却系には加圧水冷却器による冷却系が予定されている。仮に，伝熱管が破損し，一次冷却材側へ水蒸気が混入した場合を想定し，水蒸気存在下における有機ヨウ素への変換率を測定した。結果をTable 3に示す。約200 kPaの水蒸気混入により，有機ヨウ素への変換率は，純ヘリウム中における値の約半分に減少した。

反応に関与しているヨウ素あるいは炭素源の絶対量に関する情報を得るため，Fig.1に示した装置を用い，反応管内に黒鉛（IG－11）約8 gを置き900℃に保温した状態で，反応管上流側にセットしたアンプルブレーカから照射したキセノンを添加した。結果をFig.7及びFig.8に示す。Fig.7は使用したヨウ素量と有機ヨウ素に変化した率の関係を示したものであるが，変換率は明らかにヨウ素使用量と共に減少した。しかし，有機ヨウ素に変化した量に換算した結果(Fig.8）はほぼ一定値を示した。従って，有機ヨウ素を構成する炭素源量（有機ラジカル等）が十分多い場合には，有機ヨウ素への変換率は雰囲気に存在するヨウ素量により決定されることになる。逆に，炭素源となり得る物質が少ない場合には，有機ヨウ素への変換量は炭素源により決定されてしまうことになる。

4. 考　　察

4.1 有機ヨウ素の生成反応機構からみた生成・分解挙動

放射性有機ヨウ素と通称される有機化合物は，原子燃料再処理時や原子炉の安全性に関連して，その揮発性のために非常に重視されてきた[1,11]。Fig.9に放射性有機ヨウ素の典型的ラジオガスクロマトグラムを示すが[12]，その組成はヨウ化メチルを主成分（90％以上）とした直鎖状化合物であり，組成も常にほぼ一定である[13,14]。有機ヨウ素の生成機構に関しては，古くから多くの研究者によって実験的に調べられてきた[1-3]。現在では反応系内に存在する有機不純物（グリース，機械油，ペイント等）から，種々の分解過程（放射線分解，酸化分解，熱分解等）で生成する有機ラジカルと，原子状（I）或は分子状（I_2）のヨウ素が反応して生成することが，種々の系において実証されており，広く一般にも受け入れられるようになってきた[15]。この機構を化学反応式

で示すと次のように表される。

$$R-CH_3 \longrightarrow R\cdot + \cdot CH_3 \qquad 1)$$

$$\cdot CH_3 + I(\text{or } I_2) \longrightarrow CH_3I \ (\text{or } + I) \qquad 2)$$

黒鉛上のNaIから生成する有機ヨウ素の温度領域は，Fig.1に示した通りであるが，この結果は中島等により報告されている中性子照射したウラン化合物をヨウ素源としプロパンを炭素源とした際の，有機ヨウ素の生成挙動と非常によく一致している[16]。また，Table 2に示したごとく，有機ヨウ素の生成率は，明らかに黒鉛の加熱前処理時間と共に減少しているので，本実験系における炭素源も，低級直鎖状炭化水素であり，主に黒鉛から放出されていると結論出来る。しかし，ヨウ素源に関しては上記一般的反応機構では説明出来ない。なぜならば，NaIは300℃程度では原子状または分子状ヨウ素に熱分解しないからである。反応管から無機ヨウ素として放出され，Fig.1のアルカリトラップに捕捉されるヨウ素量が純ヘリウム雰囲気では0.1％程度であることからも，この事実は裏付けられる。

佐伯等は先に，金属銅上へ析出させた^{132}Teを用いて有機ヨウ素の生成について調べ，娘核種である^{132}Iは銅上にCuIとして存在していると結論している。その際，^{131}Iを用いて合成した$Cu^{131}I$からも極微量であるが，有機ヨウ素が生成することを確認している[17]。本実験条件下では，有機ラジカルが生成していることは確実なので，ラジカルとNaIの直接反応で，有機ヨウ素が生成しているとも考えられるが，断言するためには更に実験的裏付けが必要である。

酸素の混入による有機ヨウ素生成の抑制は，反応1）及び2）による一般的反応機構により説明可能である。酸素は1）式で生成する有機ラジカルを効率良く捕捉するため，2）式との競争反応となり，有機ヨウ素の生成は抑制される結果となる。しかし，本実験系における抑制効果が他の実験系[14]ほど大きくないのは，Fig. 10に示すように，反応3）により分子状ヨウ素が生成し，反応2）による生成をある程度促進するためであると考えられる。

$$4NaI + O_2 \longrightarrow 2I_2 + 2Na_2O \qquad 3)$$

しかし，HTTR炉心では，黒鉛上にヨウ素がCsIの化学形で，本実験系のように多量に析出しているような状況は考え難く，且つ黒鉛や冷却材もより精製されているので，酸素が有機ヨウ素の生成を抑制する効果は，今回の結果より大きいと考えられる。

水蒸気の混入による有機ヨウ素生成に関する抑制効果も，ほぼ同様に説明することが出来る。900℃程度までの温度領域では，黒鉛と水との反応でメタン（CH_4）のような有機物は生成し難く，一酸化炭素（CO）や水素（H_2）の生成が主である[18]。一酸化炭素は遷移金属と反応してカルボニルを生成するが，これは一酸化炭素が有する孤立電子対によるためであることは良く知られている。従って，この孤立電子対によりCOがラジカル捕捉剤として作用し，有機ヨウ素の生成を抑制しているためではないかと考えられる。

4.2　有機ヨウ素の熱分解

先に述べたように，本実験系では生成した有機ヨウ素を高温部（900℃）へ，1回再循環するだけで98％以上が分解することを確かめた。この結果は，Taketani等が報告している結果と良く一致する。彼らも今回とほぼ同様の方法を採用しており，その実験条件から均熱部における滞在時間は3分程度と計算されるが，その際の分解率を，400℃で20％程度，600℃で80％以上，800℃で92％程度と報告している[10]。これらの結果は，高温部に極短時間曝した場合の結果であるが，滞留時間が長くなったり，詰め物が存在する場合にはより低温でも分解率は飛躍的に高くなる。

Fig.5に示したように，天然黒鉛粉末を密に詰めた黒鉛床を通過させた場合には，90℃においても70％以上が分解するという結果を得た。有機ヨウ素の高温物質への接触回数が多くなるためであると考えられる。従って，低温においても滞留時間さえ長くすれば，やはり接触回数が増す結果となるため分解率は上昇すると予想される。Hillary等は2 m^3の装置を用い，CO_2とCO混合ガス雰囲気ではあるが，容器壁面のみを400℃に保ち，ヨウ化メチルの気相における半減時間を調べ，10～20分という値を得ている。しかも彼らは，空気を導入することにより有機ヨウ素の分解が加速されることも確認している[6]。HTTR雰囲気においても，空気の混入は有機ヨウ素生成率の抑制と共に分解にも寄与すると期待される。

4.3　有機ヨウ素割合の上限を決定する因子

原子炉の安全評価では事故時に格納容器内に放出されるヨウ素の内，有機ヨウ素の占める割合を有機ヨウ素割合と呼び，軽水炉等では各種事故時に4％，重大・仮想事故時に10％の値を用いている。ここでは有機ヨウ素割合を決定する因子について考察する。

Fig.7及びFig.8に示した結果は，ヨウ素の量が十分過剰な状態で得られた結果である。実験に使用した^{125}I標準溶液には，NaIが担体として含まれている。標準溶液の希釈率及び使用量から，本実験におけるヨウ素使用量は0.4 μg程度以下であると計算される。Fig.7からはこの程度の使用量の場合には数％の変換率になることが分かるが，Table 2に示した加熱前処理が不十分な場合とかなり良く一致していると言えよう。従って，加熱前処理が十分行われた後には，有機不純物（炭素源）量によって有機ヨウ素割合が決定されていることになる。このような状況では，有機ヨウ素生成量はFig.8に示したように一定になるので，仮にヨウ素放出量が増加しても，有機ヨウ素割合は逆に減少することになる。ヨウ素量が非常に微量になり，炭素源が大過剰になる場合には，ヨウ素量の減少と共に有機ヨウ素割合は相対的に大きくなって行くはずである。しかし，絶対量が減少していくのであるから，本質的には問題にする必要はないと考えられる。

5. 結　　論

HTTR雰囲気における放射性有機ヨウ素の生成及び分解挙動について調べ次の結論を得た。

(1) HTTR雰囲気においても，有機ヨウ素は有機不純物に起因する有機ラジカルとの反応で生成する。

(2) 無機ヨウ素から有機ヨウ素への変換率は，黒鉛の加熱前処理条件により大きく変化し，十分に加熱処理すれば変換率は非常に低くなる。

(3) 生成した有機ヨウ素は，冷却材ヘリウムの再循環により容易に分解される。

(4) 酸素及び水蒸気の混入は，いずれも有機ヨウ素の生成を抑制する。

(5) 生成した有機ヨウ素は400℃の黒鉛床により完全に分解され，90℃でも70％以上が分解される。

以上の結果は，HTTRの通常運転時には圧力容器内に有機ヨウ素が存在し得ないこと，及び主冷却管破断時に，格納容器内への有機ヨウ素の放出は非常に少ないであろうことを示している。

参 考 文 献

1) A.K. Postma, and R.W. Zavadoski, WASH-1233, Oct. 1972.
2) A.M. Deane, AERE R 12359, Mar. 1988.
3) M. Saeki, K. Numakura, and E. Tachikawa, Inter. J. Appl. Radiat. Isotopes, 25, 407 (1974).
4) "Proc. Specialists' Workshop on Iodine Chemistry in Reactor Safety", AERE R 11974, Jan. 1986.
5) "Proc. 2nd CSNI Workshop on Iodine Chemistry in Reactor Safety", AECL-9923, Mar. 1989.
6) J.J. Hillary, and J.C. Taylor, TRG Report 954 (W) 1966.
7) A.C. Chamberlain, A.E.J. Eggleton, W.J. Megaw, and J.B. Morris, J. Nucl. Energy Parts A/B, 17, 519 (1963).
8) A.E.J. Eggleton, and D.H.F. Atkins, Radiochim. Acta, 3, 11 (1964).
9) D.A. Collins, A.E. McIntosh, R. Taylor, and W.D. Yuille, TRG Report 956 (W) 1965.
10) K. Taketani, and K. Ikawa, J. Nucl. Sci. Technol., 5, 491 (1968).
11) 原安協報告－31, “有機ヨウ素問題のあらまし”, 昭和48年3月.
12) K. Numakura, M. Saeki, and E. Tachikawa, Unpublished Data.
13) K. Numakura, M. Saeki, and E. Tachikawa, J. Nucl. Sci. Technol., 10, 367 (1973).
14) K. Numakura, M. Saeki, and E. Tachikawa, J. Nucl. Sci. Technol., 10, 762 (1973).
15) E.C. Beahm, Nucl. Technol., 78, 34 (1987).
16) M. Nakashima, and E. Tachikawa, J. Nucl. Sci. Technol., 15, 849 (1978).
17) M. Saeki, and E. Tachikawa, Radiochem. Radioanal. Letters, 40, 17 (1979).
18) M.R. Everett, D.V. Kinsey, and E. Romberg, "Chemistry and Physics of Carbon, A Series of Advances", Ed. P.L. Walker, Jr., Vol.3 (Marcel Dekker, Inc., New York, 1968) p.289.

Table 1 Sources of Radioiodine used in Present Experiments

Source	Chemical form	Producer
^{125}I Standard Solution	NaI (Na_2SO_3, 0.02mg/g, LiOH, 0.02mg/g, NaI, 0.05mg/g in water)	Japan Radioisotope Association
^{125}I Standard Solution	NaI (NaI, 0.05mg/g, $Na_2S_2O_3$, 0.05mg/g in water)	Bureau National de Métrologie
Irradiated $Xe+I_2$	I_2	by ourself (Irrd. by JRR-4)

Table 2 Effect of Preheating Time on Interchange Rate of Inorganic Iodide with Organic Iodide

Brand	Notreat-ment	1000℃ 3h	1000℃ 6h	1000℃ 26h
IG－11	16.9±1.2%	10.8±1.9%	7.4±1.3%	2.3±1.2%
IG－110	5.7±3.0%	---	6.0±1.4%	2.4±0.2%
PGX－40	3.7±0.4%	---	0.13±0.02%	---

Table 3 Effect of H_2O Vapour on Interchange Rate of Inorganic Iodide with Organic Iodide

Pressure of H_2O	Normalized Rate
0 kPa	1.00
136 kPa	0.83±0.20
204 kPa	0.49±0.06

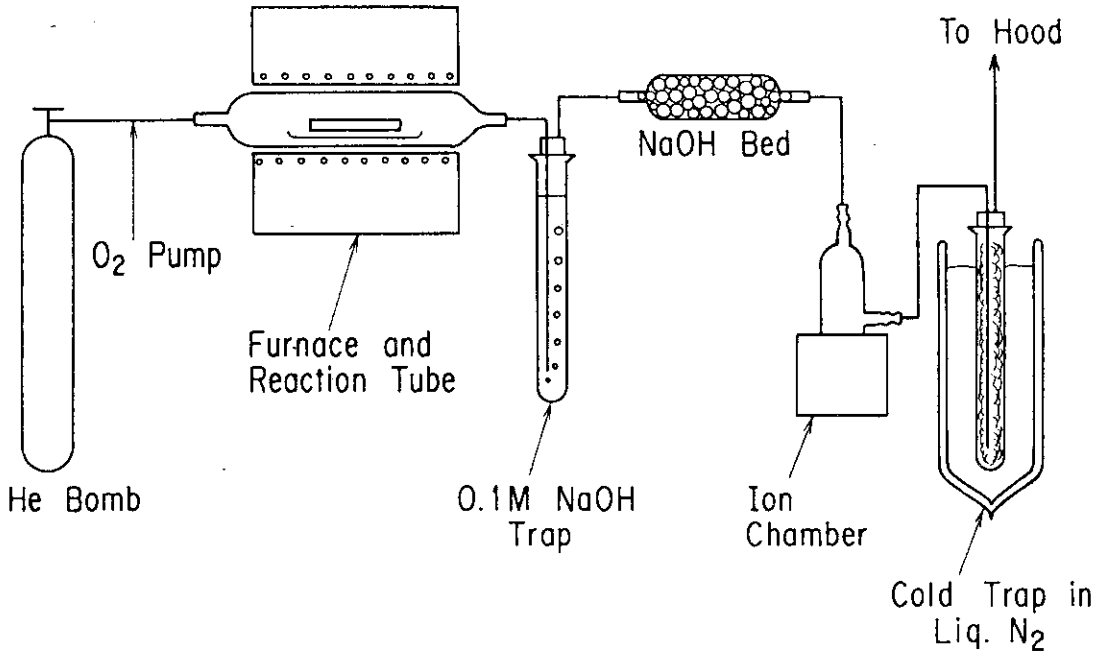

Fig. 1 Experimental Setup

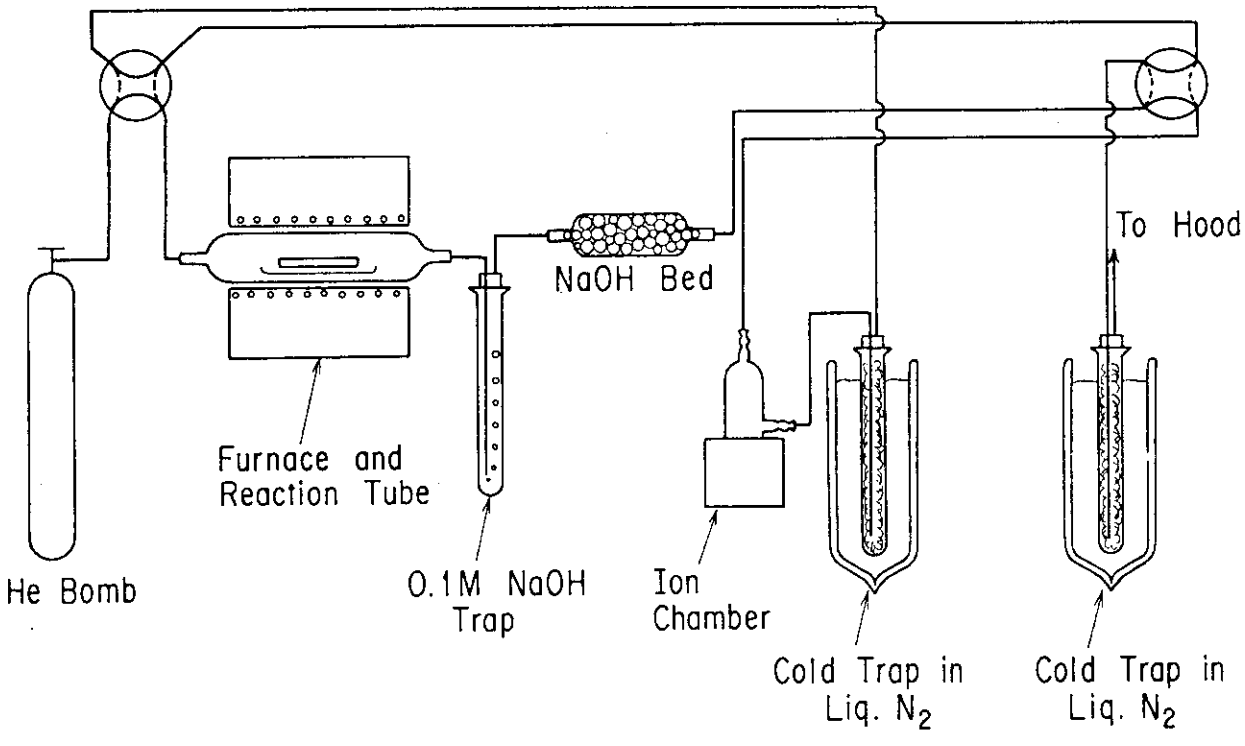

Fig. 2 Experimental Setup for Recycling

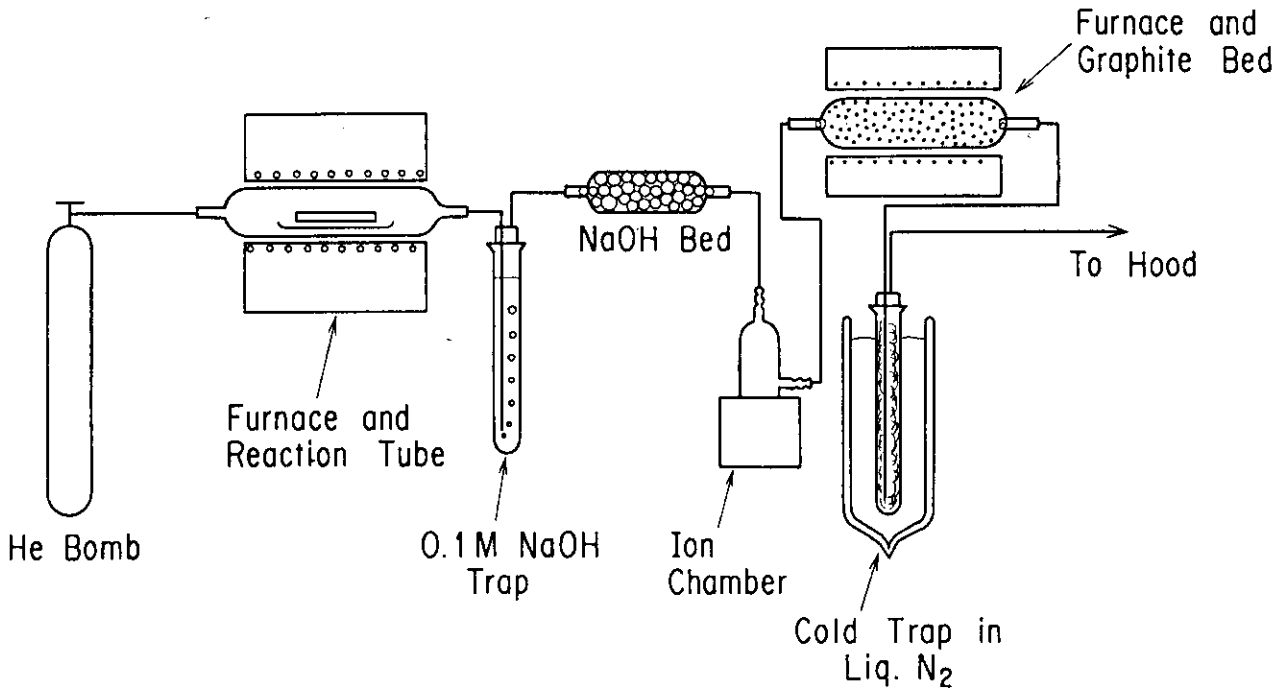

Fig. 3 Experimental Setup for Thermal Decomposition Test

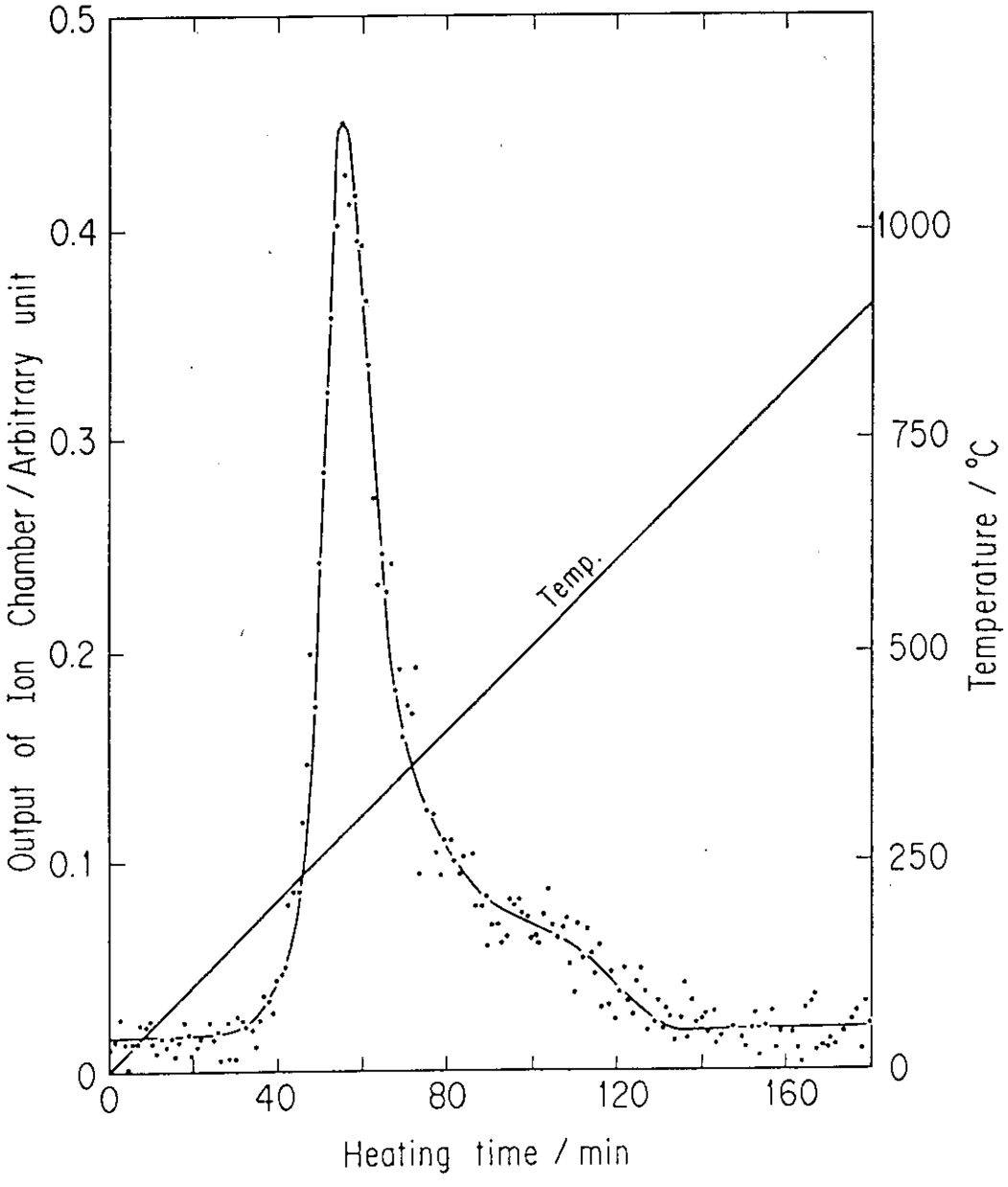

Fig. 4 Interchange Rate of NaI with Organic Iodide as a Function of Temperature

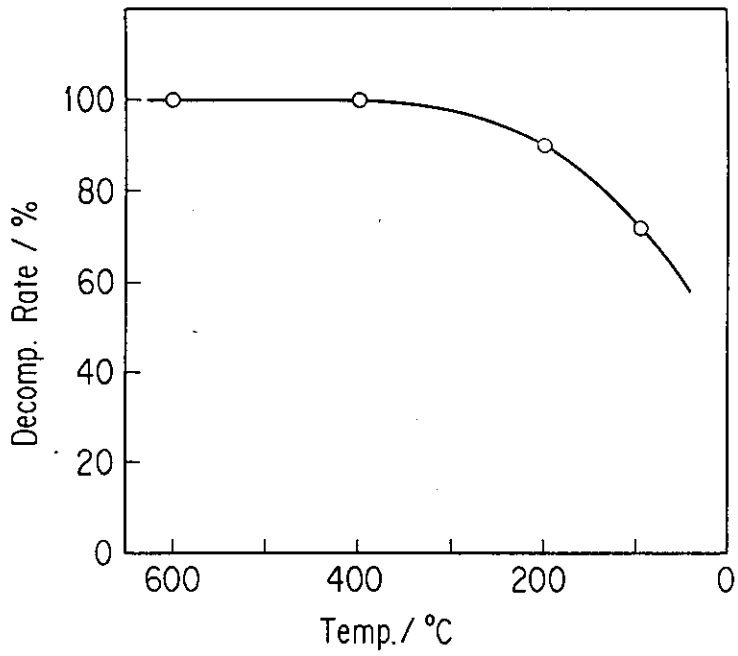

Fig. 5 Correlation of Decomposition Rate of Organic Iodide vs. Temperature

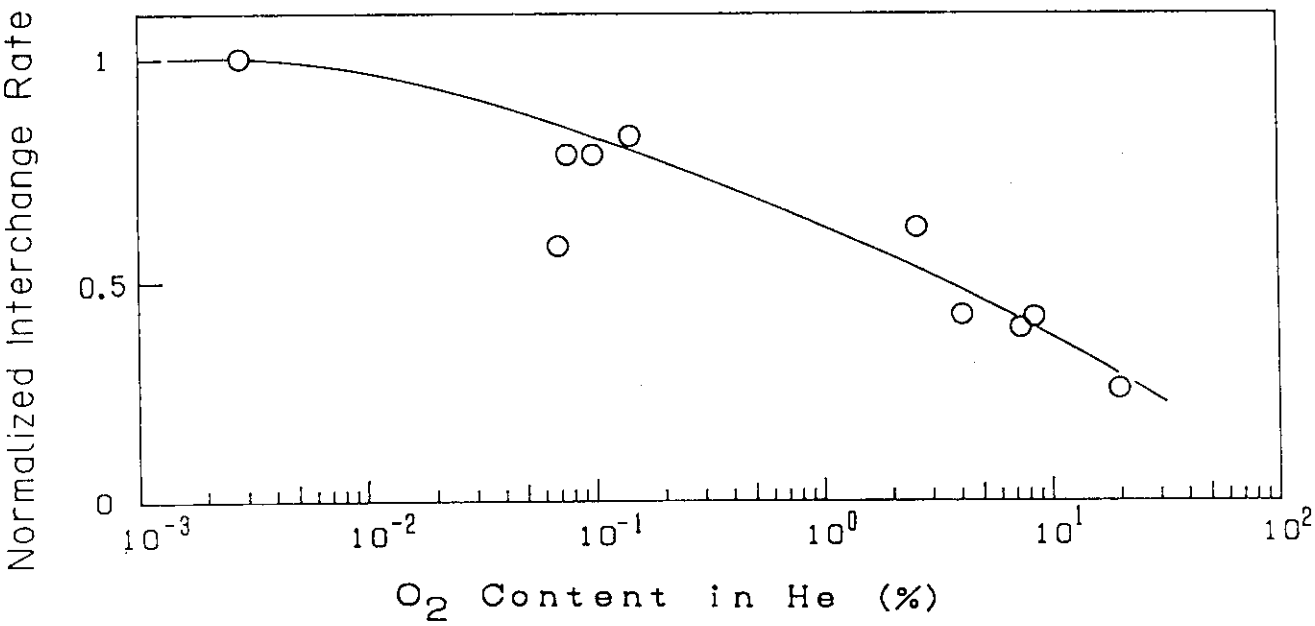

Fig. 6 Effect of O_2 Content in He Carrier Gas on Interchange Rate of Inorganic Iodide with Organic Iodide

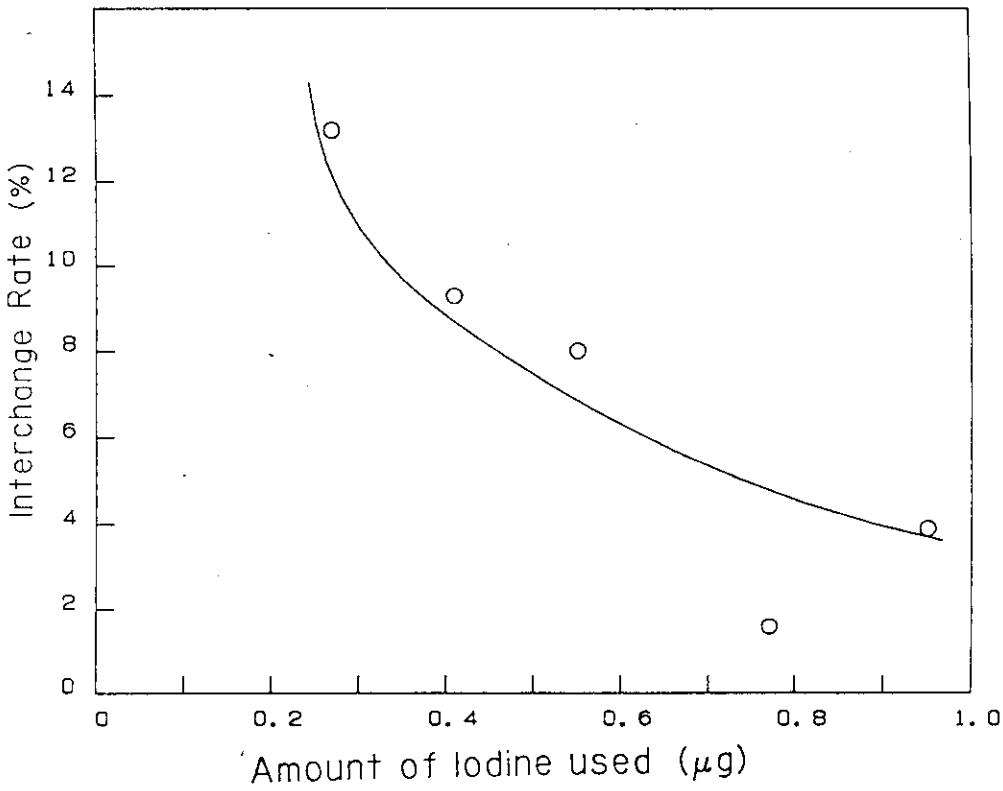

Fig. 7 Interchange Rate of Iodine (I_2) with Organic Iodide as a Function of Iodine Amount

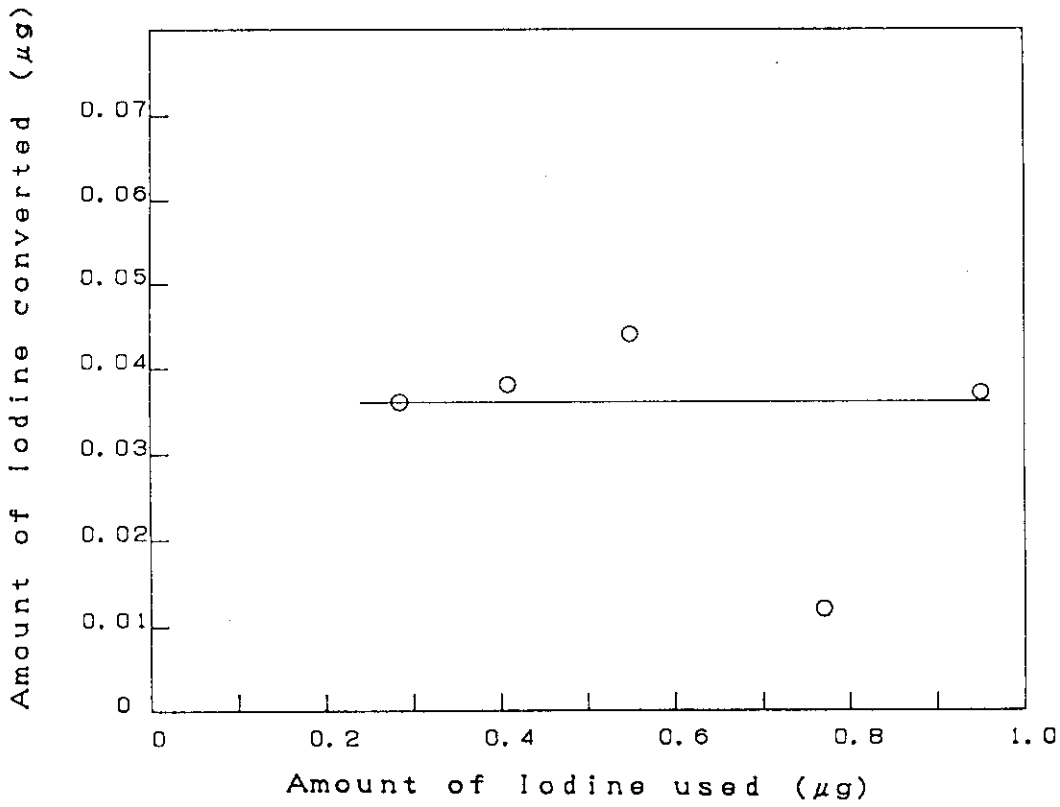

Fig. 8 Correlation of Amount of Iodine Converted to Organic Iodide vs. Amount of Iodine used for Experiments

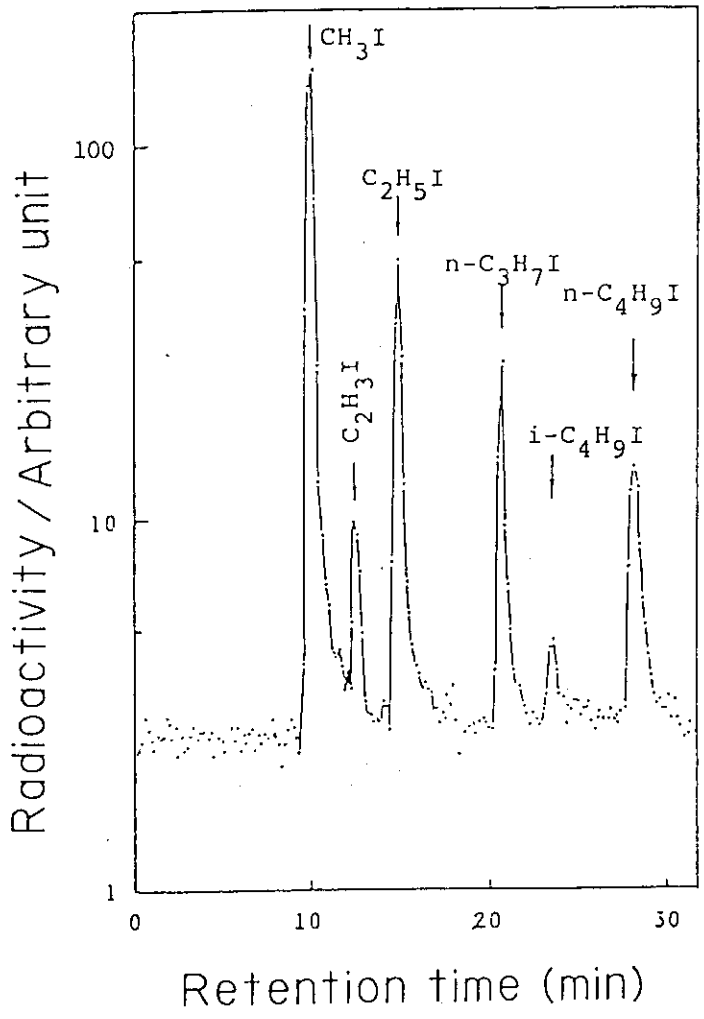

Fig. 9 Typical Radio-Gaschromatogram of Organic Iodides

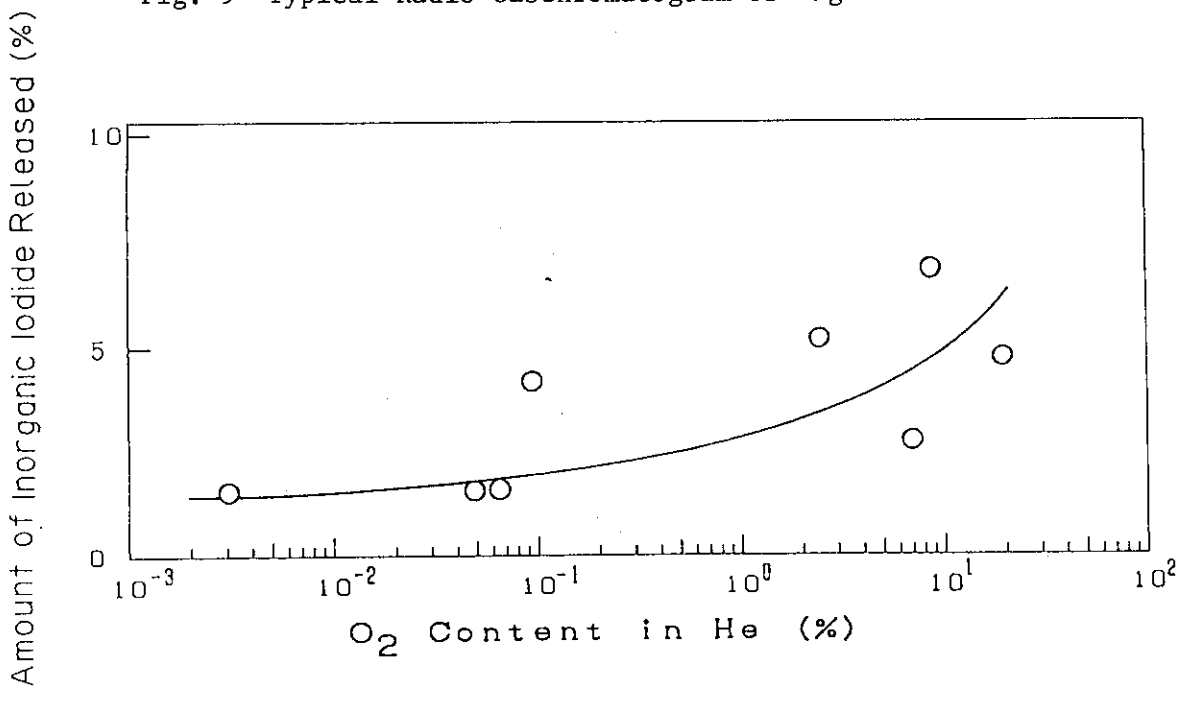

Fig. 10 Amount of Inorganic Iodide Released as a Function of O_2 Content in He Atmosphere