

# 計算コード Facsimile を用いた メタノール水溶液の放射線化学反応シミュレーション

Simulation of radiation induced chemical reactions in methanol aqueous solution by Facsimile code

## 1. はじめに

原子炉を長期かつ安全に保つためには炉内構造材料の腐食を防ぐことが極めて重要である。しかし、炉内は常に放射線環境下であり、冷却材である水の放射線分解で生成・蓄積する化学種 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  や  $\text{O}_2$  等の酸化性物質) が腐食に大きく寄与するため、それらを抑制するよう水の雰囲気を保つ必要がある。現在は水素注入により対処しているが、水素は爆発性が高く取扱いも容易ではないため、近年、水素に代わる添加材としてアルコール (メタノールやエチレングリコール) が提案されている。しかし、アルコール添加により水の放射線分解反応がどう変化し、結果どの程度の腐食抑制効果が期待できるのか全く分かっていない。そこで本研究では、まず最初のステップとしてメタノールを用い、その水溶液の放射線分解反応を Facsimile により数値計算を行った。

## 2. シミュレーション

### 2.1 放射線化学反応の計算 : Facsimile

ある化学反応  $A + B \rightarrow C + D$  において、反応速度は濃度の積  $[A][B]$  に比例し、以下で表される。

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k[A][B]$$

ここで  $k [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$  は反応速度定数を示す。これを  $n$  種類の化学種について拡張すると以下の連立微分方程式となり、Facsimile はそれを微小時間刻みで解く。

$$\frac{\partial [C_i]}{\partial t} = - \sum_{j=1}^n k_{ij} [C_i][C_j] + \sum_{j,k=1}^n k_{jk} [C_j][C_k]$$

ここで右辺第一項は化学種  $i$  の反応による減衰、第二項は生成を表す。現在、純水の放射線分解においては、14 種類の化学種について 37 種類の可逆・不可逆反応の反応セットが用いられている。

### 2.2 メタノール水溶液の放射線分解反応セット

以下の 2 つの反応セットで計算を試みた。

【反応セット 1】1988 年に Byakov らが提案し用いた反応セットをそのまま用いる<sup>1)</sup>。計 29 式。

【反応セット 2】純水については前述のような 37 式の反応セットを用い、これに、メタノールに関する反応を Byakov らの反応セットから抜き出して加えたものを用いる(16 式)。計 53 式。

### 2.3 計算条件

実験報告値との比較のため、条件をこれと同じに設定し計算を行った ( $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0.015 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 0.4$ ,  $[\text{溶存 O}_2] = 0.2 \text{ mM}$ , 照射線量率 =  $0.35 \text{ Gy/sec}$ )。

## 3. 計算結果と考察

反応セット 1 および 2 を用いて計算を行い、主な生成物の生成濃度(過酸化水素 ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , アセトアル

デヒド ;  $\text{CH}_2\text{O}$ , エチレングリコール ; EG) について実験報告値との比較を行った。その結果、反応セット 1 とセット 2 はほぼ同じ結果が得られた。反応セット 2 は純水に関する放射線分解反応の初期過程も含むことから、その初期過程は上記の化学種の生成にはほとんど影響しないと考えられる。ただ、今後様々な反応系に適用することを踏まえれば、反応セット 2 を用いることが妥当である。

ただ、上記 2 セットの計算結果は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成量については実験値と比較的一致したものの、 $\text{CH}_2\text{O}$  および EG については一致していなかった。そこで、メタノールの関わる反応に着目し、それらの  $k$  を変化させてその生成濃度依存性を調べた。その結果、EG の消費反応は支配的ではなく、生成反応 ( $2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{EG}$  ;  $k=1.7 \times 10^9$ ) の  $k$  に大きく依存することが分かった。そこで実験値を良く再現するような  $k$  をサーベイした結果、従来用いていた値より小さい値 ( $k=6.8 \times 10^8$ ) となった (図 1)。従来の計算で用いていた  $k$  は、実験的に決定された値ではなく、Adjustable な値として扱われていることから<sup>2)</sup>、妥当な値ではなかったものと考えられる。

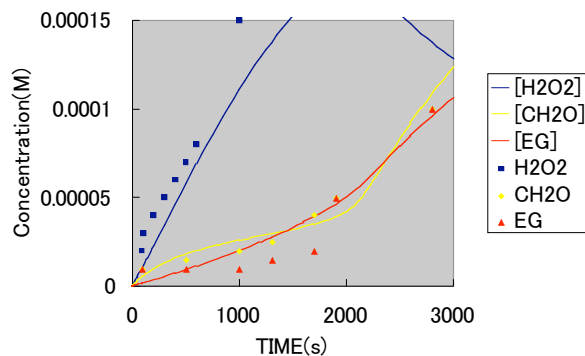


図 1 :  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ , EG 濃度の照射線量依存性  
(点 : 実験報告値、実線 : 計算結果)

## 4. 結論

Facsimile を用いてメタノール水溶液の放射線分解反応シミュレーションを行った。過去の反応セットに修正を加えることで、実験報告値をより良く再現できた。今後この計算フレームで他の実験結果の再現も行えるかを試みる。また、現在構築中の高温照射装置を用いた実験も並行して行い、温度依存性も含めた放射線化学反応を明らかにしていく。

### 参考文献

- 1) V.L.Bugaenko, V.M.Byakov et al., *High Energy Chem.*, **22** (1988) 256-259.
- 2) I.A.Abramenkova et al., *Fiz.-Tech. Inst. Akad. Nauk. SSSR* (1983) 157.