

福島第一原子力発電所の廃炉環境における ラジオリシス

端 邦樹

日本原子力研究開発機構
安全研究センター
材料評価研究グループ

第5回 核燃料・材料・水化学 夏期セミナー
令和3年8月11日
オンライン開催

1

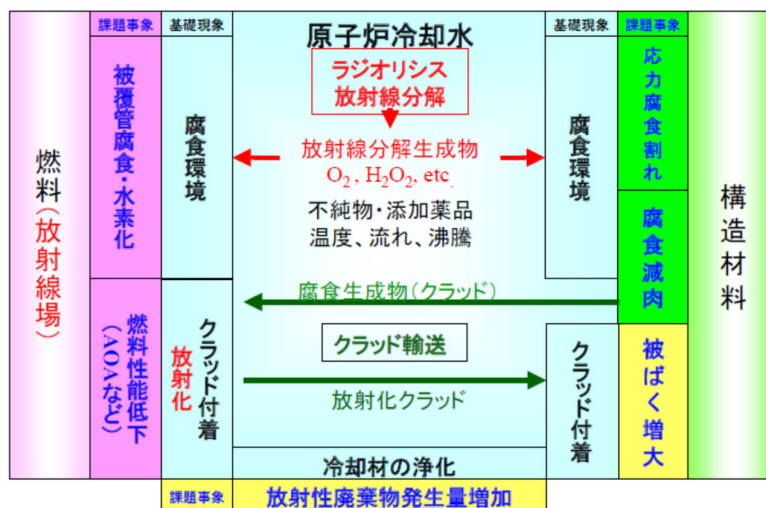
発表内容

- 水の放射線分解（ラジオリシス）
- 1F事故後に着目されたラジオリシスに影響を与える因子
 - 海水
 - 酸化物表面
- 今後重要になると考えられるラジオリシスに影響を与える因子
 - アルファ線
 - 窒素
- まとめ

2

水の放射線分解（ラジオリシス）

ラジオリシスの重要性



水化学ロードマップ2009より抜粋

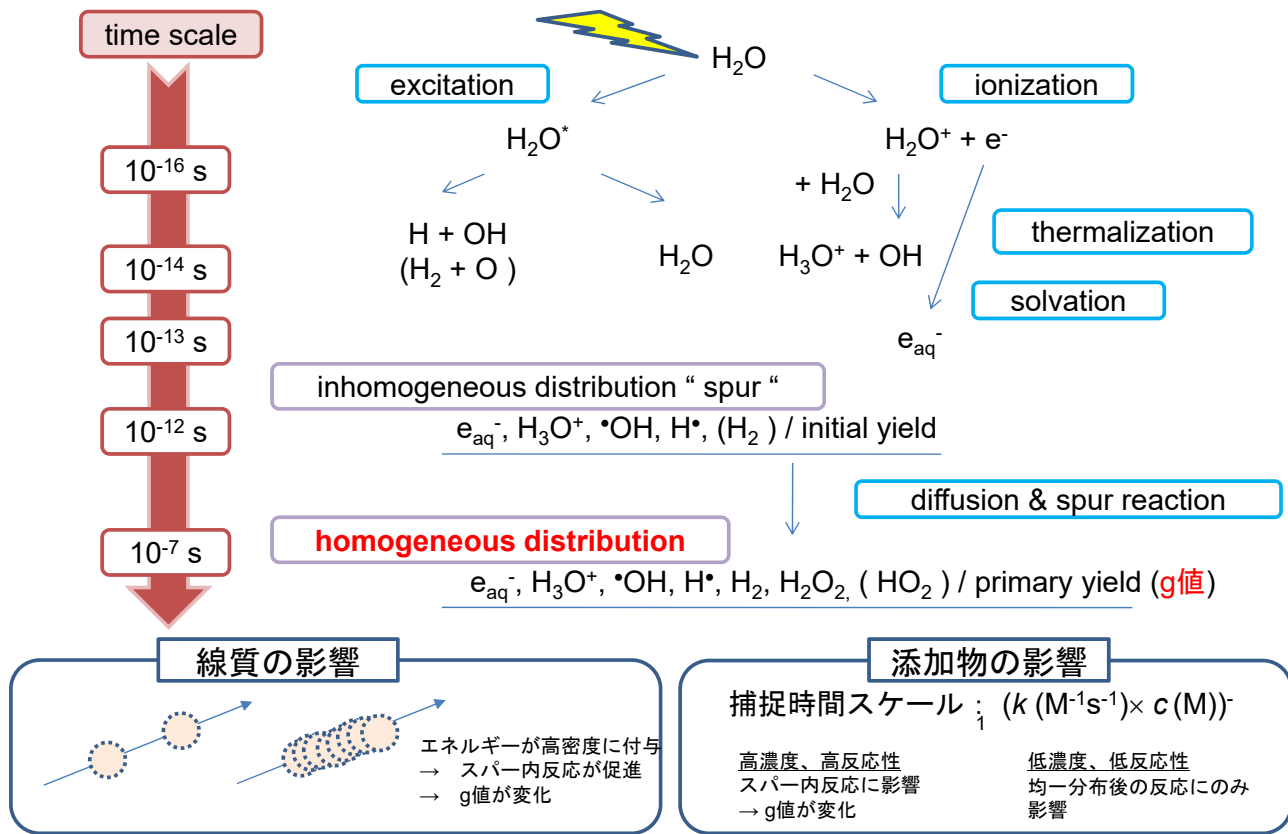
ラジオリシスによる H_2 , O_2 , H_2O_2 発生→水質の変化
炉内冷却水

- ・ 腐食やSCCへの影響の評価
- ・ クラッド付着挙動への影響の評価

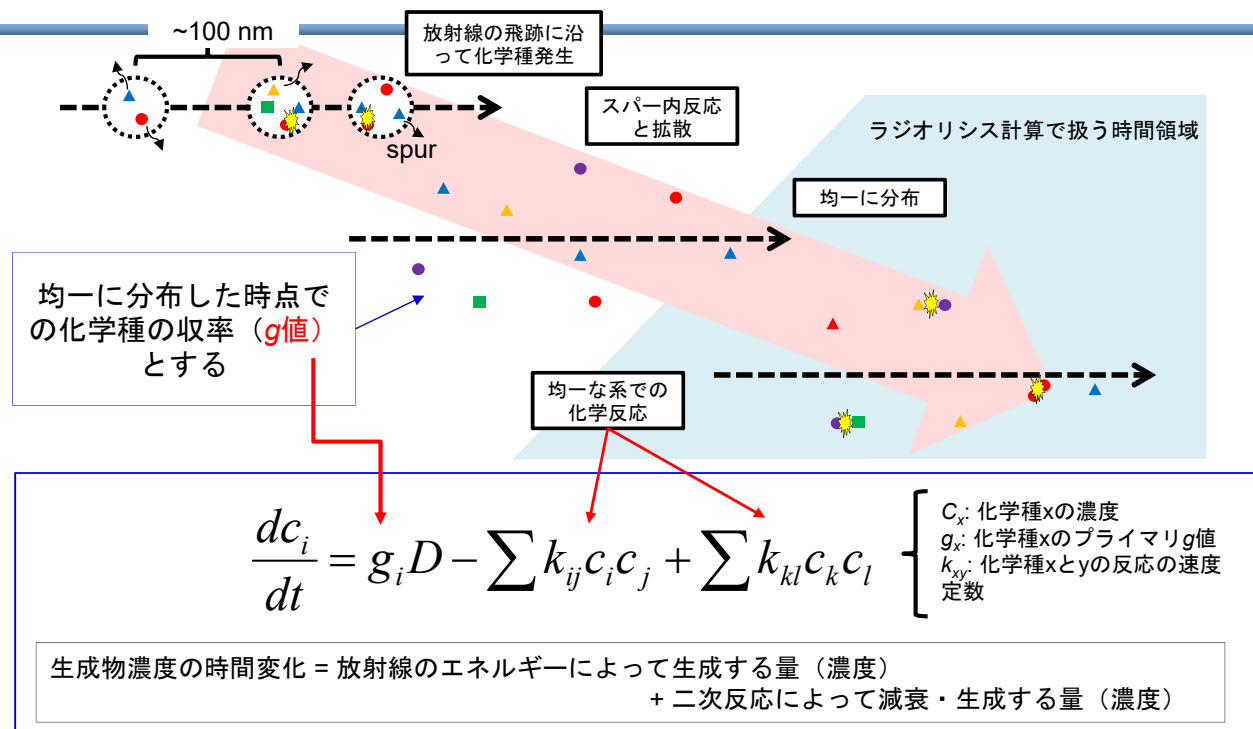
福島第一原子力発電所の汚染水

- ・ H_2 発生の抑制（スラリーの体積膨張等への対策）
- ・ 建家構造物や保管容器の腐食の抑制

水分解のプロセス



ラジオリシス計算



- 時々刻々と変化する化学種 (分子生成物、ラジカル等) の濃度を計算
- 海水成分などの溶質を考慮する場合、溶質ごとに整備されたデータセット (反応式と速度定数のセット) を追加

1F事故後に着目されたラジオリシスに 影響を与える因子

1. 海水

7

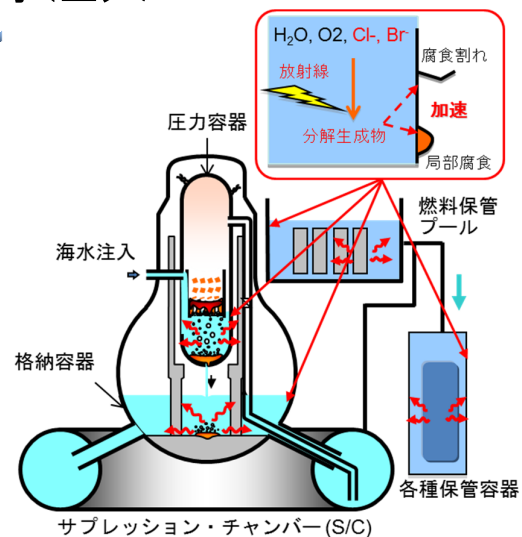
1Fにおける海水注入

福島第一原子力発電所事故時の対応における海水注入
これまでに想定されていない腐食環境

- Cl⁻による腐食
- 純水の放射線分解とは異なる放射線分解生成物の挙動



- 建家内の腐食環境予測
 - 使用済吸着剤や廃水の保管における容器内環境の予測
- などへの貢献



海水注入期間

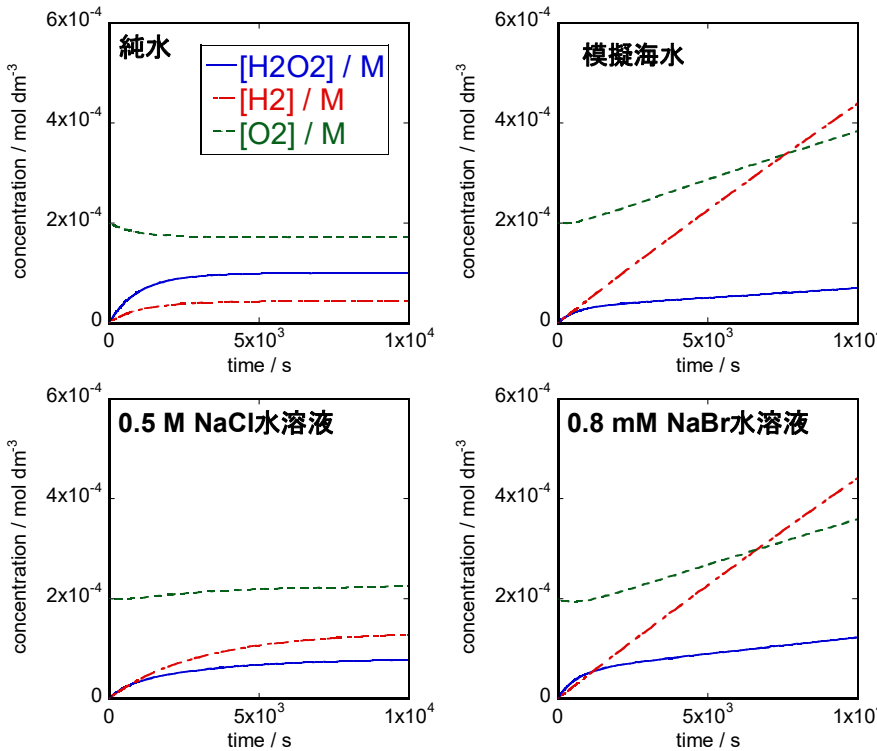
	3/11	16	21	26
Unit 1	●	→	→	→
Unit 2		●	→	→
Unit 3		●	→	→

Unit 2: [Cl⁻] = 16,000ppm (~ 0.45 M) (2011.7時点[1])

[1] 東京電力ホームページより

海水成分を考慮したラジオリシス計算結果

1Gy/sのガンマ線定常照射下における分子生成物の濃度の時間変化



模擬海水組成 (単位: mol/dm³)
 [NaCl] = 5 × 10⁻¹
 [NaHCO₃] = 2.3 × 10⁻³
 [NaBr] = 8 × 10⁻⁴
 [O₂] = 2 × 10⁻⁴

H₂

- 純水 < NaCl < 海水 = NaBr
- 海水、NaBrにおける H₂収量 ≒ 水分解における水素のプライマリ g値 (傾きから評価)

H₂O₂

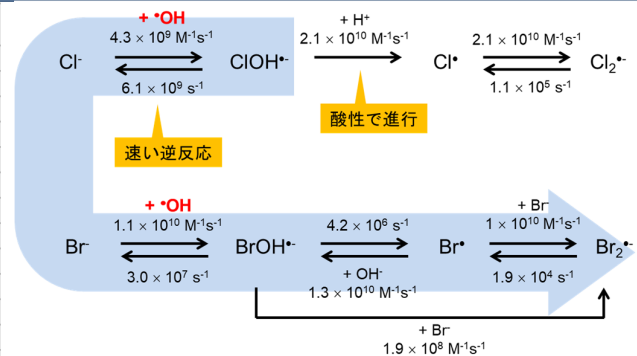
- 海水 < NaCl < 純水 < NaBr
- 傾きは溶液によって異なる。

9

[1] K. Hata, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **53** (2016).

ハロゲン化物イオンの反応

No.	水のラジオリシスにおける化学反応式 ^[1]	速度定数(k) / M ⁻¹ s ⁻¹
1	OH + H ₂ → H + H ₂ O	3.74E+07
2	OH + HO ₂ · → HO ₂ + OH·	5.00E+09
3	OH + H ₂ O ₂ → HO ₂ + H ₂ O	3.80E+07
4	OH + O ₂ · → O ₂ + OH·	9.96E+09
5	OH + HO ₂ → O ₂ + H ₂ O	7.10E+09
6	OH + OH → H ₂ O ₂	5.30E+09
7	OH + e· → OH·	3.00E+10
8	H + O ₂ → HO ₂ ·	2.00E+10
9	H + O ₂ · → HO ₂ ·	2.00E+10
10	H + HO ₂ → H ₂ O ₂	2.00E+10
11	H + H ₂ O ₂ → OH + H ₂ O	3.44E+07
12	H + OH → H ₂ O	7.00E+09
13	H + H → H ₂	7.90E+09
14	e· + O ₂ → O ₂ ·	1.94E+10
15	e· + O ₂ · (+ H ₂ O) → HO ₂ · + OH·	1.30E+10
16	e· + HO ₂ → HO ₂ ·	2.00E+10
17	e· + H (+H ₂ O) → H ₂ + OH·	2.50E+10
18	e· + H ₂ O ₂ → OH + OH·	1.14E+10
19	e· + H ⁺ → H	2.30E+10
20	e· + e· (+ H ₂ O + H ₂ O) → H ₂ + OH· + OH·	5.60E+09
21	HO ₂ + O ₂ · → O ₂ + HO ₂ ·	9.50E+07
22	HO ₂ + HO ₂ → O ₂ + H ₂ O ₂	8.10E+05
23	HO ₂ + H ₂ O ₂ → O ₂ + OH + H ₂ O	3.70E+00
24	HO ₂ → H ⁺ + O ₂ ·	7.00E+05
25	H ⁺ + O ₂ · → HO ₂ ·	4.50E+10
26	H ₂ O ₂ → H ⁺ + HO ₂ ·	3.56E-02
27	H ⁺ + HO ₂ · → H ₂ O ₂	2.00E+10
28	H ⁺ + OH· → H ₂ O	1.40E+11
29	H ₂ O → H ⁺ + OH·	2.50E-05
30	H + OH· → e· + H ₂ O	1.80E+07
31	O ₂ · + O ₂ · (+ H ₂ O) → O ₂ + HO ₂ · + OH·	3.00E-01
32	O ₂ · + H ₂ O ₂ → O ₂ + OH· + OH·	1.60E+01

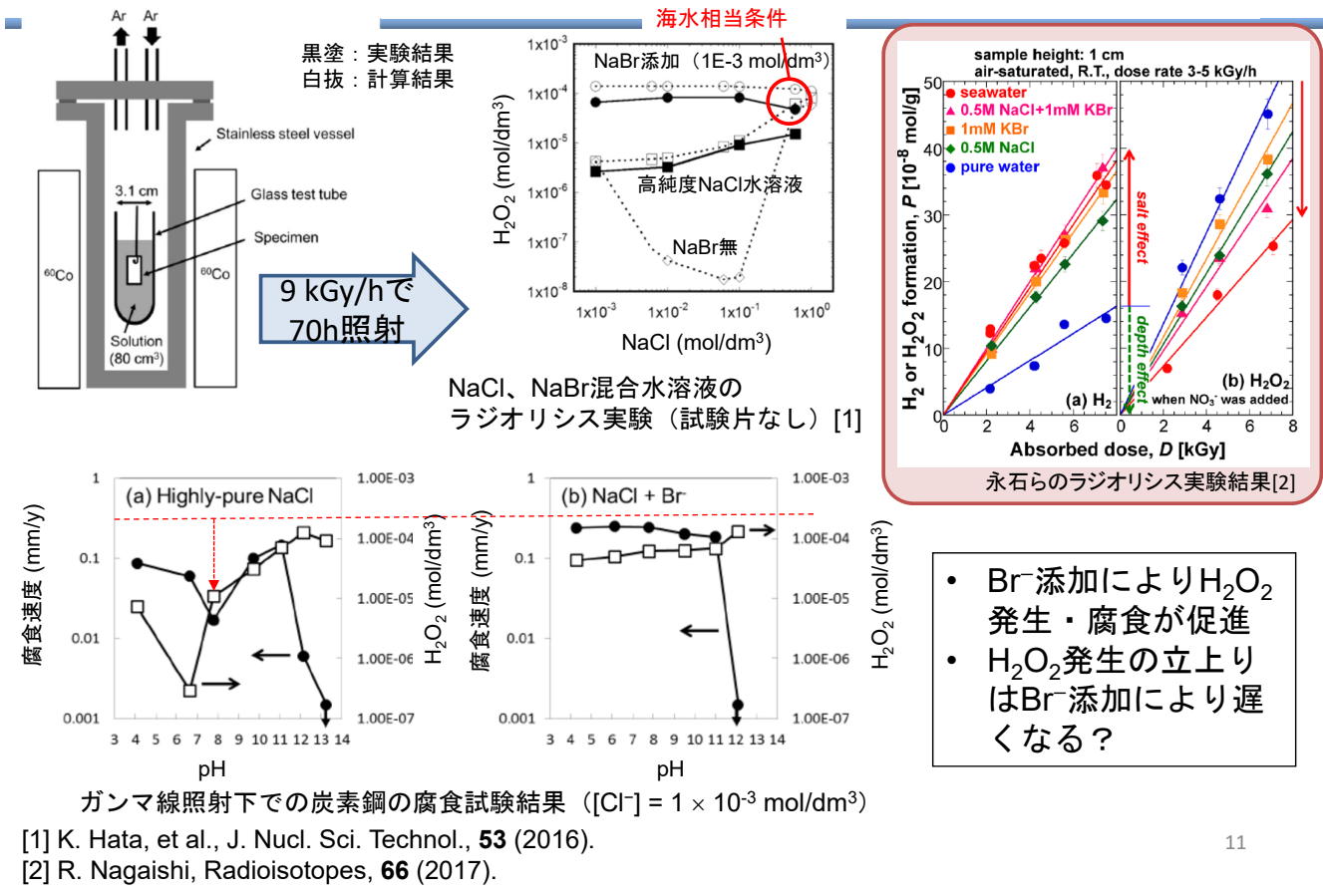


- ·OHは水のラジオリシスにおける唯一のH₂捕捉剤。発生するH⁺はH₂O₂と反応し·OHを生成 (No.1と11の連鎖反応)
- ハロゲン化物イオンは強力な·OH捕捉剤。·OHの捕捉により、H₂、H₂O₂分解の連鎖反応が阻害。
- ·OHはH₂O₂の発生源にもなりうるため、H₂O₂生成へのOH捕捉剤の寄与は複雑。

[1] B. G. Ershov, Radiat. Phys. Chem. **77** (2008)

10

海水成分のラジオリシスによるH₂O₂生成量の評価



1F事故後に着目されたラジオリシスに影響を与える因子

2. 酸化物表面

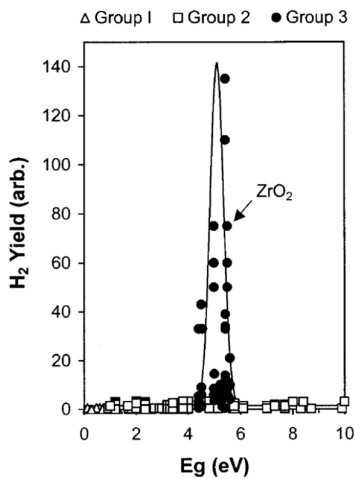
1Fの汚染水環境中に存在する酸化物

- 燃料被覆管（ジルカロイ）の酸化による ZrO_2
- 燃料デブリ（ UO_2 または UO_2 と ZrO_2 の混合）
- 汚染水処理のセシウム吸着塔に使用されるゼオライト（Al, Siを主とするの酸化物）

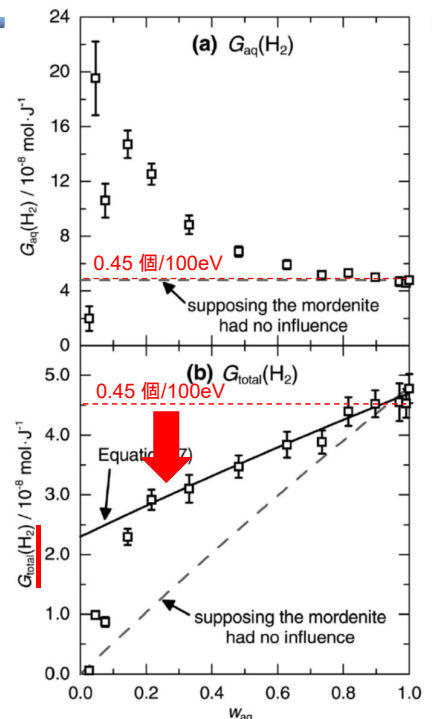
13

酸化物表面からの H_2 発生について

- 酸化物と水が混合する系のラジオリシスでは、高い H_2 発生収率となる場合がある。ちなみに、系全体が吸収したエネルギーで収率を計算した場合（右図" G_{total} "）は、系全体が水の場合の H_2 の収率を超えない [1]。
- H_2 発生促進効果は酸化物の種類に依存。バンドギャップが5 eV程度の酸化物のグループ（ ZrO_2 等）で極大。水分子のH-OH間の結合エネルギーに相当 [2]。



H_2 発生収率のバンドギャップ依存性 [2]

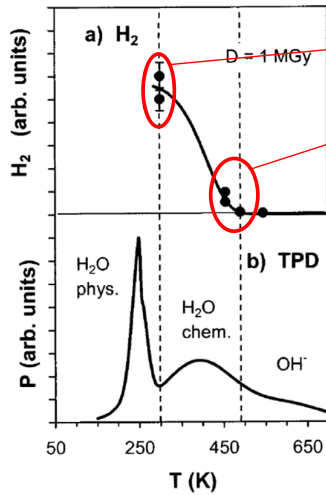


ガンマ線照射下模擬海水中に浸漬したゼオライトからの H_2 発生収率。ゼオライト/水の比率に対する変化 (W_{aq} : 水の比率) [1]

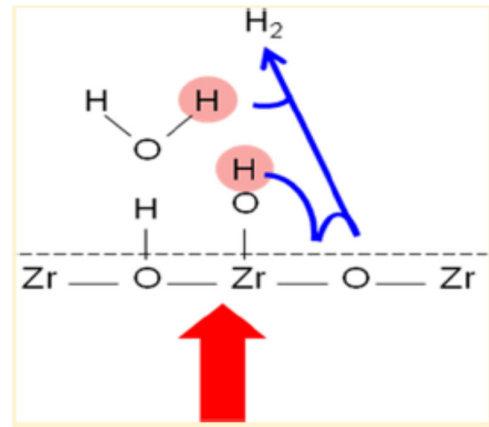
[1] Y. Kumagai, Journal of Nuclear Science and Technology, **50**, 2013.
 [2] N.G. Petrik, Journal of Physycal Chemistry B, **105**, 2001.

ZrO₂の吸着水からのH₂発生メカニズム

- 酸化物表面に水分子を吸着させた照射実験により、H₂発生は吸着水の分解によるものであると示されている[1]。
- 酸化物が吸収した放射線のエネルギーにより励起した電子（または励起子）が、表面に移動し、吸着水のOH結合を切断することで、H₂が発生すると考えられている。（右下の図参照）



物理吸着水蒸発後も高いH₂発生収率
化学吸着水蒸発後にH₂発生収率減少



ZrO₂表面でのH₂発生スキーム [2]

昇温時の吸着水の除去によるH₂発生収率の変化 [1]

[1] N.G. Petrik, Journal of Physical Chemistry B, **105** (2001). 15
[2] O. Roth, Journal of Physical Chemistry C, **116** (2012).

酸化物表面でのH₂O₂の分解

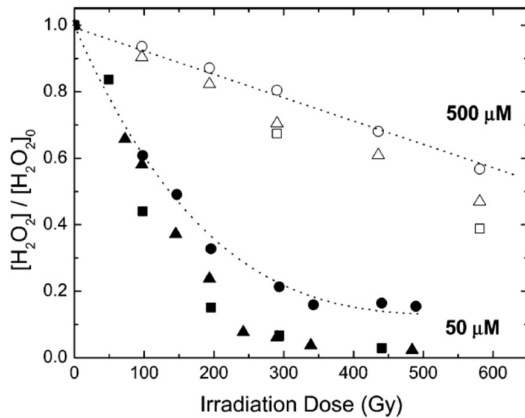
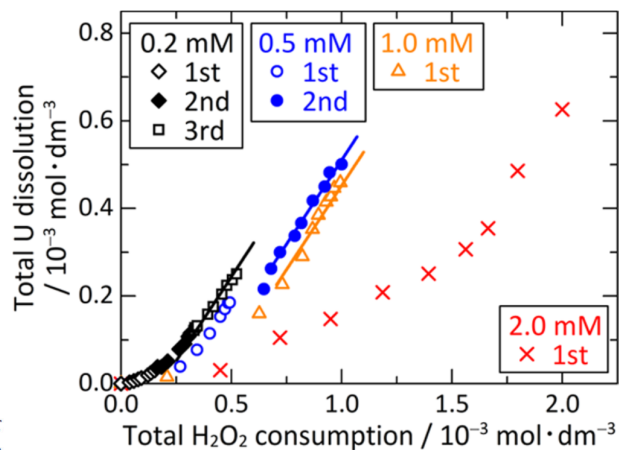


Figure 9. Radiolytic decomposition of H₂O₂ as a function of dose for 50 μM H₂O₂ and no added oxide (●), 0.5 g Al₂O₃ (▲), and 1.0 g Al₂O₃ (■); 500 μM H₂O₂ and no added oxide (○), 0.5 g Al₂O₃ (△), and 1.0 g Al₂O₃ (□).

H₂O₂水溶液にAl₂O₃を添加した際のガンマ線照射下でのH₂O₂の減衰[1]



H₂O₂水溶液にUO₂を添加（固液比：1.0mg/cm³）した際のH₂O₂の消費量とUの溶出量[2]

- 酸化物表面の触媒作用により、H₂O₂の分解が促進されることが知られている。
- UO₂においてはUの酸化による溶出が促進される可能性がある。

[1] A. Hiroki and J.A. LaVerne, Journal of Physical Chemistry B, **105** (2001).
[2] Y. Kumagai, Journal of Physical Chemistry C, **123** (2019).

今後重要になると考えられる ラジオリシスに影響を与える因子

1. アルファ線
2. 窒素

17

建屋内に存在するアルファ核種

事故発生直後の放射能

(山本らのORIGEN2.2による1F燃焼計算結果[1]に基づき計算)

	核種	半減期	放射線のエネルギー (MeV)	デブリ1gあたりの放射能 (Bq/g[debris])
アルファ核種	Pu238	87.7y	5.5	5.16E+07
	Pu239	24110y	5.157	7.81E+06
	Pu240	6563y	5.168	9.25E+06
	Am241	432.6y	5.638	4.32E+06
	Cm242	162.94d	6.1	8.38E+08
	Cm244	18.11y	5.902	3.58E+07
ベータ核種	Pu241	14.299y	0.0208	2.42E+09
	Sr90	29.79y	0.546	1.43E+09
	Cs134	2.0652y	2.059	2.21E+09
	Cs137	30.08y	0.512	1.97E+09

- 長寿命のアルファ、ベータ核種が多く存在
- 燃料デブリ取出しの際、切断等により細粒化し、汚染水中へ移行すると、バルクへの影響が懸念される。

プライマリ収率 (g値) (100eVあたりの個数) [2, 3]

	e_{aq}^-	$\cdot OH$	$H\cdot$	H_2	H_2O_2	HO_2
α 線	0.06	0.24	0.21	1.3	0.985	0.22
γ 線	2.63	2.72	0.55	0.45	0.68	0.008

- アルファ線ではスパーが重なるためラジカル同士の反応がスパー内で促進され、分子生成物の収率が増加

[1] T. Yamamoto et al., J. Nucl. Sci. Technol., **55** (2018).

[2] A.J. Elliot and D. M. Bartels, AECL EACL report 153-127160-450-001, Atomic Energy of Canada Limited (2009).

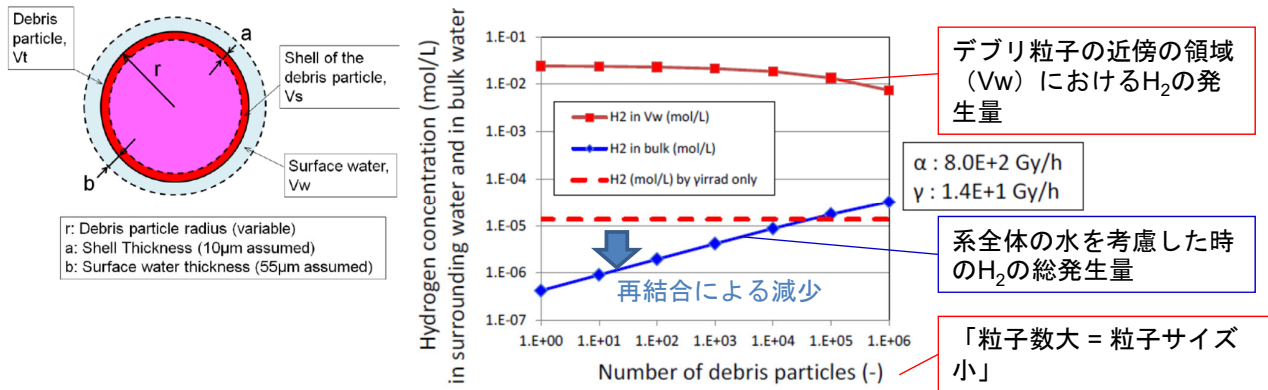
[3] J. Takagi and S. Yamamoto, Proc. of Symposium on water chemistry and corrosion in Nuclear power plants in Asia-2017.

18

アルファ線の寄与について

アルファ線の効果

- 飛程が短い（数十 μm ）ため、バルクに対する効果は限定的
- 微粒子等の固体として存在する場合、自己遮蔽により表面近傍のアルファ核種のみラジオリシスに寄与
- H_2 発生量への影響の有無は、ガンマ線の線量率やデブリ粒子の大きさに依存 [2]
- アルファ線とガンマ線が混在すると再結合反応が促進され、ガンマ線のみの場合より H_2 発生量が減少する場合がある。 [2]

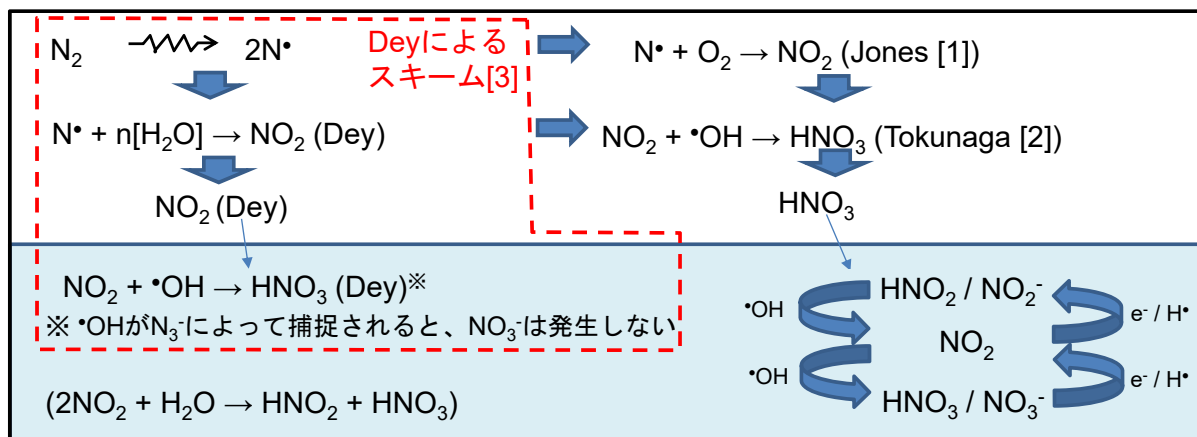


ガンマ線及びデブリからのアルファ線が混在する系での放射線分解シミュレーションの結果 [2]

[1] F. Crumiere, et al., Radiat. Phys. Chem. 82, 2013.

[2] J. Takagi and S. Yamamoto, Proc. of Symposium on water chemistry and corrosion in Nuclear power plants in Asia-2017.

窒素の放射線分解と硝酸生成



- 格納容器内は N_2 パージされた湿潤環境と推察される。
- 照射下では、 N_2 と水蒸気（又は O_2 ）により窒素酸化物が生成し、液相に溶解する可能性が示唆されている。
- 窒素酸化物の発生及び液相への移行について2つの経路（ NO_2 の移行、 HNO_3 の移行）が提案されている。
- 液相へ移行する窒素の化学形の違いが $\bullet\text{OH}$ や e_{aq}^- 等のラジカルの挙動に影響を与える可能性がある → 水分解生成物（ H_2 , H_2O_2 等）の収率に影響を与える可能性

[10] Tokunaga, Radiat. Phys. Chem. 24, 1984. [11] Jones, Radiat. Res. 10, 1959.

[12] Dey, Proc. of JAIF International Conference on Water Chemistry of Nuclear Power Plants, 1991.

まとめ

- 1Fの事故により、従来想定されてこなかったラジオリシス環境が形成された。腐食抑制や H_2 発生抑制の点から、汚染水のラジオリシスの評価は重要。
- これまでは海水や酸化物表面の影響について主に研究が進められてきた。
 - 海水のラジオリシスでは、低濃度ではあるがBrが H_2 や H_2O_2 の生成に対して主要な役割を示すことが分かった。
 - 酸化物表面では吸着水による H_2 生成、触媒作用による H_2O_2 の分解が促進される。
- 今後は、長期的な廃止措置作業において想定される環境を考慮したラジオリシス影響評価が求められる。

21

謝辞

本発表で紹介した発表者自身の研究を進めるにあたり、以下の皆様のご支援をいただきましたこと、この場を借りてお礼申し上げます。

- 東京大学 勝村庸介名誉教授、山下真一准教授
- 東北大学 渡邊豊教授
- 大阪府立 大学井上博之准教授、小嶋崇夫博士
- 大阪大学 室屋裕佐准教授
- 量子科学技術研究開発機構 田口光正博士、木村敦博士、照射施設の皆様
- 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究センター及び安全研究センターの皆様

ご清聴ありがとうございました

22