

日本原子力学会賞受賞内容

第 46 回日本原子力学会賞奨励賞（第 4609 号）

ゼオライトを用いた放射性汚染水処理における水の放射線分解と水素発生の研究

（独） 日本原子力研究開発機構 熊谷 友多

ゼオライトは東電福島第一原子力発電所事故で汚染水の処理に用いられました。このためセシウム吸着剤として知られるようになりましたが、事故以前は乾燥材としての用途が有名でした。ゼオライトは水分子を吸着する性質を示します。この吸湿性のため、放射線環境下での利用では、随伴する水の放射線分解は避けられません。

水の放射線分解では水素、過酸化水素、酸素、そして各種の活性なラジカルが生成することが知られています。水素は空気中で約 4%の濃度を超えると爆発の可能性を生じさせるため、水の放射線分解が生じる状況では水素の濃度を評価し、管理する必要があります。

水の放射線分解による水素発生を評価する上で、最も基本的なパラメータは水素の放射線化学収量、すなわち単位吸収線量あたりの水素生成量です。慣用的には G 値と呼ばれ、水素の G 値は $4.7 \times 10^{-8} \text{ mol/J}$ とされています^[1]。しかし、ゼオライトのような多孔質固体と水との混合物やナノサイズの微粒子の懸濁液では、この既知の G 値では放射線を照射した時の水素の発生量が説明できないことが報告されていました^[2]。

さらに、福島での事故以前には、多孔質や微粒子の存在が放射線効果を大幅に促進する可能性も提唱されていました^[3]。そのため、福島での汚染水処理にゼオライトを用いるにあたって、水素の発生が安全上の懸念となりました。

そこで、本研究では、ゼオライトを用いて水処理をする際に、放射線による水素の発生量を評価する指針を得ることを目的としました。以下に研究の概要をご紹介します。

1. ゼオライト-海水系での水素発生 G 値

まず、事故後の汚染水処理で実際に用いられた吸着剤を含む 3 種のゼオライトについて、海水との混合物にガンマ線を照射し、水素の発生量を測定しました。その結果、海水の照射では既知の G 値での水素発生が観測されましたが、混合物では 3 種全てのゼオライトで水素の G 値は海水よりも低くなりました^[4]。この結果は、水分解の G 値を用いることでサンプルに保守的な水素発生量評価が得られることを示します。

この結果には以下のような解釈が考えられます。混合物の照射では、ゼオライトにも重量分率に応じて放射線からエネルギーが付与されます。ゼオライトに付与されたエネルギーも水との界面で反応を誘起し、水分子を分解し、水素を発生させる可能性があります。しかし、その反応過程は間接的であり、直接に水が放射線分解する過程に比べて、直観的には効率が低いと予想されます。

2. 水素発生の経験的評価式

次に、上記の考察を検証するため、天然モルデナイトを用いて水素発生量の水/ゼオライトの重量分率に対する依存性を調べました。その結果、ゼオライトへのエネルギー付与による水素発生を考慮することで、混合物からの水素発生量を定量的に表現できることが分かりました^[6]。

具体的には、水の放射線分解とゼオライトへのエネルギー付与について、それぞれに一定の水素 G 値を与えて、重量分率に応じた加重平均を取ることで、混合物全体での G 値を求めます。このとき、ゼオライトに由来する水素発生反応の G 値として、水の放射線分解と比べて約半分の効率を与えることで実験結果を説明することができました。水の直接分解の半分程度という G 値は先ほどの直観的な考察を支持する結果です。

3. 海水塩分および温度の影響

さらに、海水に含まれる塩分が水素発生に与える影響を調べるため、純水と天然モルデナイトとの混合物についても照射実験を行い、海水混合物と比較しました。海水中には水の放射線分解で生じるラジカルに対して反応性の高い塩が含まれており、ラジカルが水を酸化し水分子に戻す反応を阻害します^[6]。そのため、最終生成物として残る水素を考えた場合、海水では水分解の G 値で水素が発生しますが、純水では反応で消費され少なくなります。ゼオライト混合物でも純水系と海水系での水素発生量の大小関係は同様でしたが、固液比が高くなるにつれて両者の差は小さくなりました。この結果から、ゼオライトへのエネルギー付与による水素発生は海水塩分に大きな影響を受けないことが分かりました^[6]。

また、放射性核種を吸着したゼオライトでは崩壊熱による温度上昇が考えられるため、水素発生に対する温度効果についても調べました。その結果、室温から 60℃までの範囲では顕著な温度依存性は観測されず、ゼオライトからの水素発生に対する温度効果は小さいことが分かりました^[6]。

4. ゼオライトの過酸化水素分解効果

ゼオライトと水との混合物の放射線分解についてより精緻な描像を得るために、過酸化水素の生成についても調べました。照射後の混合物中の過酸化水素を測定した結果、ゼオライト混合物中では放射線照射による過酸化水素の蓄積が抑制されることが観測されました。そこで、ゼオライト混合物での照射による過酸化水素の分解反応を調べました。その結果、ゼオライトが過酸化水素を吸着し、吸着した過酸化水素が照射により高効率で分解されることが分かりました^[7]。この発見は使用済みゼオライトの保管期間における容器材料の腐食評価においても有用な知見です。

これらの結果から、ゼオライトと水との混合物からの水素発生を、吸収線量と放射線化学収量という放射線化学の普遍的な概念を用いて理解できることを明らかにし、汚染水処理における水素発生評価の指針を提示することができました。この成果を発展させ、放射線環境下で水と材料・物質との界面で生じる多様な化学の研究に取り組んでいく所存です。

謝辞

このたびは名誉ある日本原子力学会賞奨励賞を頂き、大変光栄に存じます。本研究にご協力頂いた皆様、ご推薦頂いた方々に感謝致します。特に、本研究を動機付けて下さった小川徹博士、実験に献身的にご協力頂いた木村敦博士、田口光正博士、ご議論頂いた山岸功博士、永石隆二博士、西原健司博士、様々に相談に乗って頂いた木村貴海博士にこの場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Buxton, G.V. The radiation chemistry of liquid water: principles and applications. In: Mozumder, A., Hatano, Y. (Eds.), *Charged Particle and Photon Interactions with Matter*. Marcel Dekker, Inc., New York, (2004) pp.331–363.
- [2] LaVerne, J. A. Radiation Chemistry of Water with Ceramic Oxides. In: Hatano, Y., Katsumura, Y., Mozumder, A. (Eds), *Charged Particle and Photon Interactions with Matter*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton/New York/Abingdon, (2010) pp 425-444.
- [3] Nagaishi, R., Yoshida, Z., Yamada, R. Hatano, Y. Radiation-induced catalytic reduction of chromium(VI) in aqueous solution containing TiO₂, Al₂O₃ or SiO₂ fine particle. *Radiat. Phys. Chem.* 75 (2006), 1051-1054.
- [4] Kumagai, Y., Nagaishi, R., Kimura, A., Taguchi, M., Nishihara, K., Yamagishi, I., Ogawa, T. Measurement and evaluation of hydrogen production from mixtures of seawater and zeolite in decontamination of radioactive water. *Trans. At. Energy Soc. Jpn.* 10 (2011), 235–239 [in Japanese].
- [5] Kumagai, Y. Kimura, A., Taguchi, M., Nagaishi, R., Yamagishi, I., Kimura, T. Hydrogen production in gamma radiolysis of the mixture of mordenite and seawater. *J. Nucl. Sci. Technol.* 50 (2013), 130-138.
- [6] Bjergbakke, E., Draganić, Z. D., Sehested, K., Draganić, I. G. D., Radiolytic products in waters part II: Computer simulation of some radiolytic processes in nature. *Radiochim. Acta.* 48 (1989), 73-77.
- [7] Kumagai, Y., Decomposition of hydrogen peroxide by γ -ray irradiation in mixture of aqueous solution and Y-type zeolite. *Radiat. Phys. Chem.* 97 (2014), 223-232.