

【水化学部会セッション】福島第一原子力発電所デブリ取り出しに関わる水化学管理

## (4) デブリ性状把握と放射線分解挙動評価

1F\_PL04

日本原子力研究開発機構 (JAEA)  
廃炉国際共同研究センター (CLADS)  
永石 隆二

1. はじめに: 水化学とは, 汚染水処理に関する研究
2. 水の放射線分解: 海水成分溶解, 吸着材共存等
3. デブリ(照射場)形成: 複合放射線( $\alpha\beta\gamma$ ), 照射効果
4. LET(線質)効果: 収量(G値), 分子の生成/抑制
5. まとめ

# 1.1 事故後の水の放射線分解への影響因子

## 水化学とは？

狭義：水減速炉の冷却系での水質管理と接水材料との相互作用を研究する分野  
(冷却系でどんな現象が起こり、水質をどのような状態に保つか？)

広義：水が不可欠な工業プロセスに生じる化学反応を対象とする研究分野★

## 炉水中での放射線分解

- “キレイ”な水(純水)
- 高温(300°C程度), 高压(密閉系)
- 高線量率照射場(数10 kGy/s)

例えば, 導電率: <math>< 1.0 \mu\text{S}/\text{cm}</math>

pH(25°C): 5.6-8.6

ホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ): 0-4000 ppm

リチウム(Li): 0.2-2.2 ppm

溶存酸素: <math>< 0.1 \text{ ppm}</math>

溶存水素: >15 cc/kg  $\text{H}_2\text{O}$

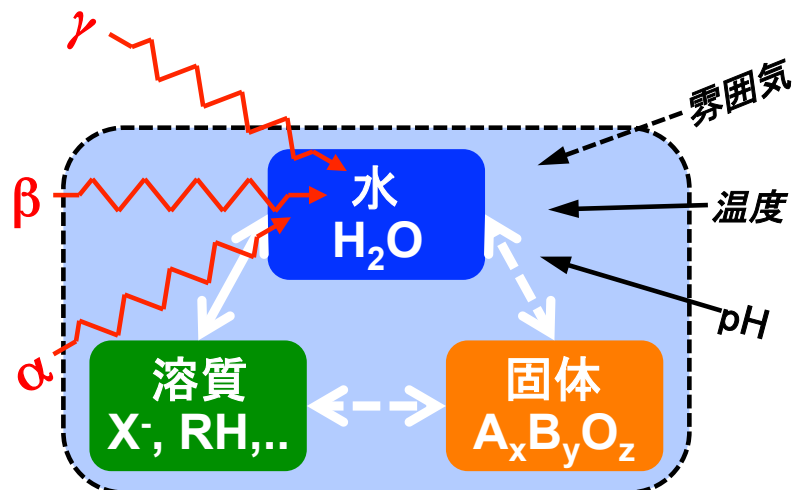
- 主に水の分解生成物同士の反応
- 溶質との反応はマイナー( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ 除く)
- 高温, 高压下での分解収量, 反応

↓  
高温高压, ピコ秒領域, 重イオン照射

放射線化学(従来研究でトピカルなポイント)

## 事故時・後の放射線分解★

- 添加／混入物が溶解／共存する水(塩水溶液, 懸濁水...)
- 主に常温, 常圧(開放系)
- 低線量率照射場(数10 kGy/h未満)



研究開発の対象とする反応系(複雑)

# 1.2 汚染水処理に関する放射線分解の研究

## 低LET放射線が主要な反応(現実)系

➤ 海水塩分が溶解した汚染水 [Cs-134, 137, Sr-90等,  $\beta\gamma$ ]

⇒ 海水塩分(複数種類の反応物の共存)溶解の影響

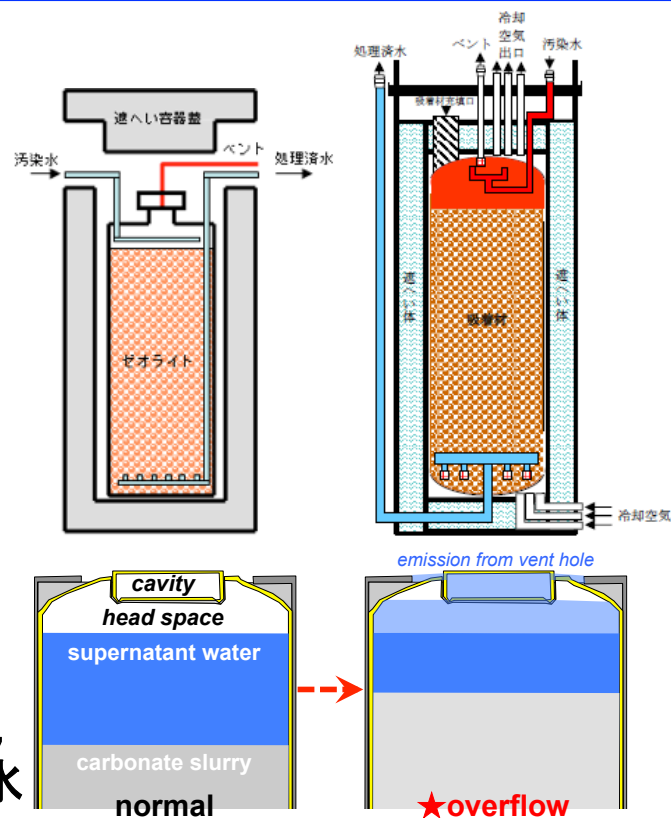
➤ 使用済みCs吸着塔(KURION, SARRY)の長期保管方策 [Cs-134, 137,  $\beta\gamma$ ]: 塔内のエネルギー吸収と水素発生.

⇒ 固体材料(多孔性の吸着材)共存の影響

➤ 多核種除去装置(ALPS)で排出された廃棄物容器(HIC)からの溢水(2015年)の原因究明 [Sr-90, Y-90,  $\beta$ ]

⇒ 懸濁物(スラリー)の高粘度性の影響

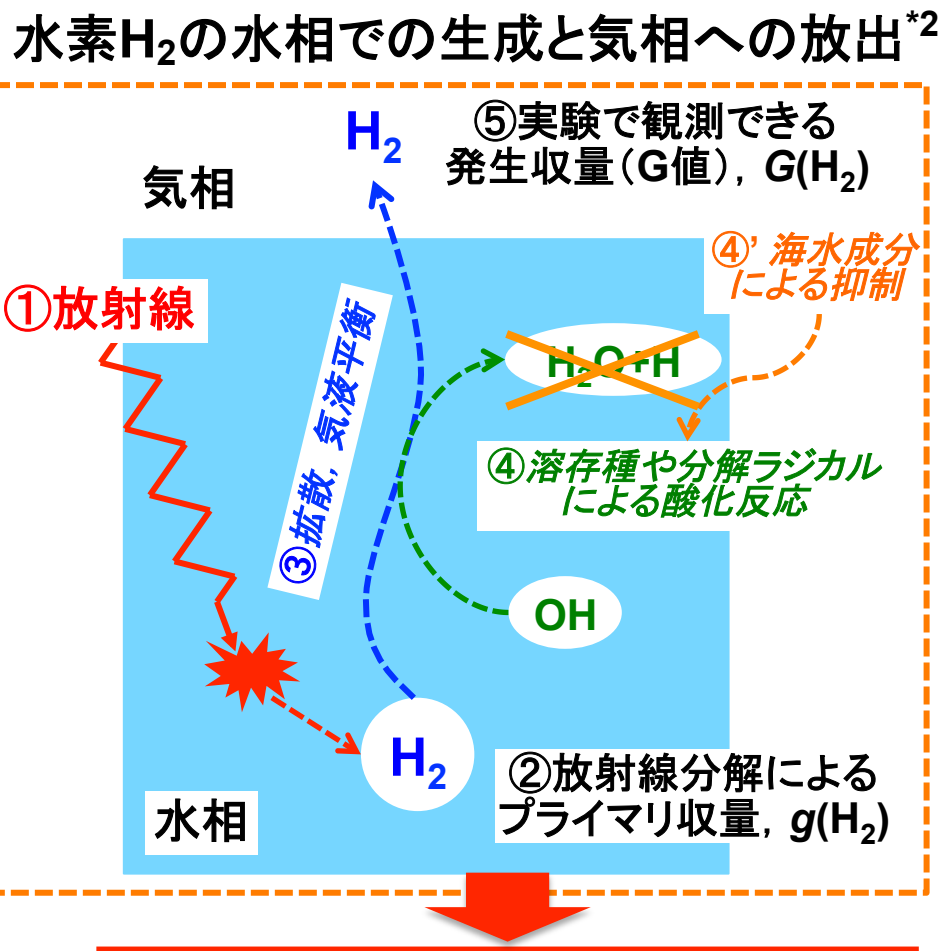
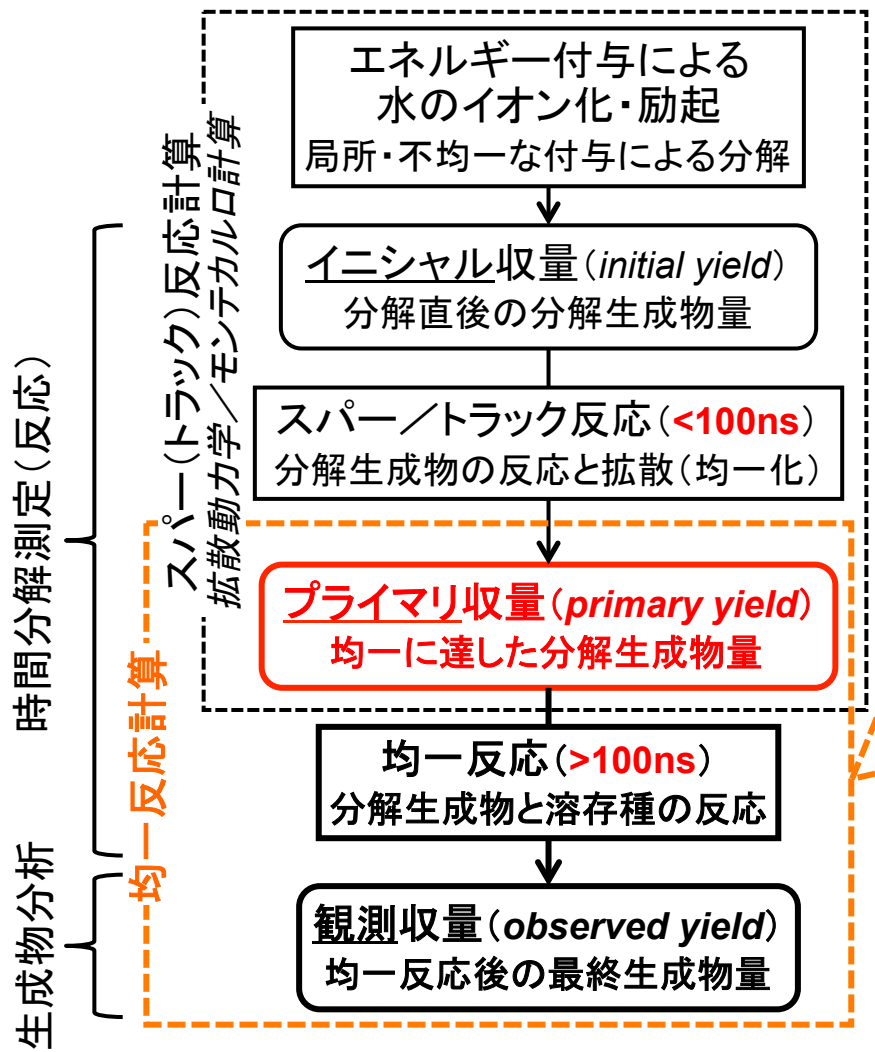
Cs吸着(塔)装置(KURION, SARRY) [上]でのH<sub>2</sub>発生と,  
ALPS炭酸塩スラリー廃棄物容器(HIC) [下]からの溢水



radioactive nuclide		Cs-137		Cs-134		Sr-90	Y-90	Co-60
radiation (quality)		$\gamma$ -ray	$\beta$ -ray	$\gamma$ -ray	$\beta$ -ray	$\beta$ -ray	$\beta$ -ray	$\gamma$ -ray
energy (keV)	maximum	662	512 <sup>*1</sup>	698	658 <sup>*1</sup>	546	2,280	1,250
	average		188		157	196	934	
recoiled electron (keV)	maximum <sup>*2</sup>	478	-	511	-	-	-	1,038
	average <sup>*3</sup>	253		272				588

\*1 primary  $\beta$ -ray. \*2 maximum energy at Compton edge. \*3 obtained from average energy of Compton-scattered photon.

# 2.1 水の放射線分解の初期過程



1. 純水への海水成分等の混入
2. 水中でのデブリ等の固体の共存
3. 施設や装置のサイズ
4. 温度, 線量率...

水の放射線分解の時間プロフィール<sup>\*1</sup>

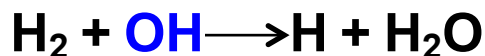
\*1 勝村・永石, 放射線化学のすすめ, 日本放射線化学会 (2006)他.  
 \*2 永石, 夏期/一般セミナー (軽水炉燃料, 材料, 水化学, 熱流動) 他.  
 \*3 永石ら, 原子力学会 2013年春の年会 B10 (2013) 他.

# 2.2 水の放射線分解への海水塩溶解の影響

## 水素(H<sub>2</sub>)発生 の塩濃度依存性(塩効果)

★海水や塩水溶液で気相に放出された発生収量  $G(H_2)$  は純水よりも大きく、水の分解直後のプライマリ収量  $g(H_2)$  と同等であった。

⇒水中の水酸化ラジカル(OH)によるH<sub>2</sub>酸化がハロゲン化物(X: Cl, Br)で阻害。



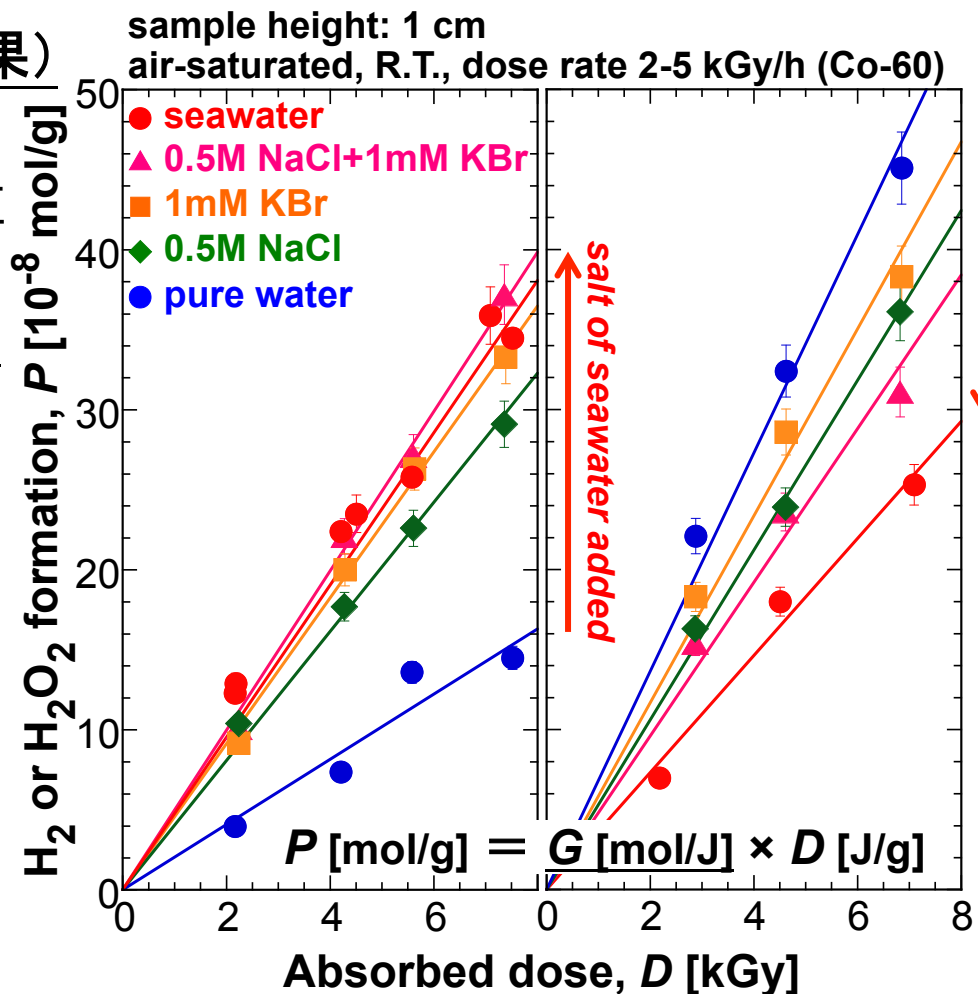
+ X<sup>-</sup> (halide ion)



combination



scavenging



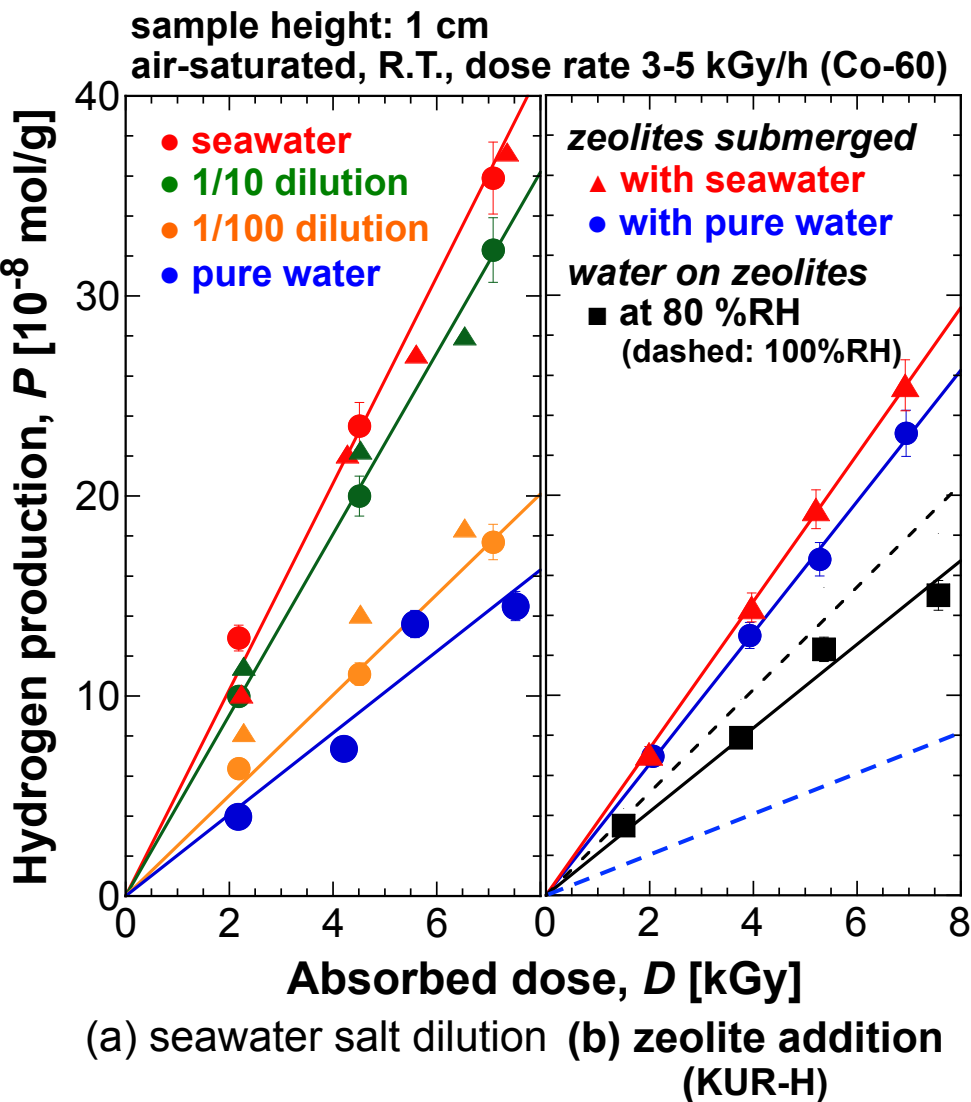
(a) H<sub>2</sub> generation

(b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation in the presence of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

分子生成物の生成におけるラジカル生成物の H<sub>2</sub>発生(a)及びH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成(b)の吸収線量依存性  
捕捉剤添加効果のスキーム (純水, 海水を含む5種類の水溶液)<sup>\*1</sup>

\*1 "Consideration of radiolytic behavior in diluted & concentrated systems of seawater", NPC 2014, #10242, Hokkaido, 29 October 2014他.

## 2.3 水の放射線分解への固体共存の影響



### H<sub>2</sub>発生への固体添加の影響(例)

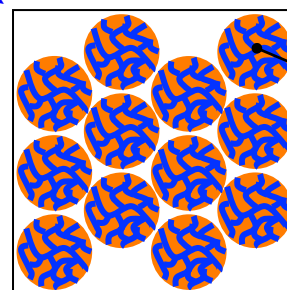
★水溶液へのゼオライト等の固体添加により、H<sub>2</sub>発生が増加(促進)が認められた<sup>\*1-2</sup>。

⇒吸着材の場合: 浸水状態と水分吸着状態で増加傾向(程度)が異なる。

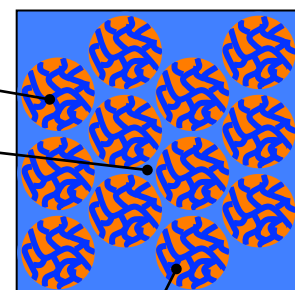
⇒細孔(マイクロ孔)内で水の分解生成物と固体の表面との相互作用が顕著。

水が接触する固体の表面構造(状態)と気相への到達時間(液深効果)が影響

水分吸着状態



浸水状態



① 細孔内  
② 粒子間

空隙(反応場)

ゼオライト(KUR-H)

H<sub>2</sub>発生 of seawater dilution (a) and zeolite coexistence (b) influence<sup>\*1</sup>

吸着材充填層中の空隙への水の配置

\*1 KURION吸着塔: I. Yamagishi *et al.*, "Characterization and storage of radioactive zeolite waste", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **51**, 1044 (2014)他.

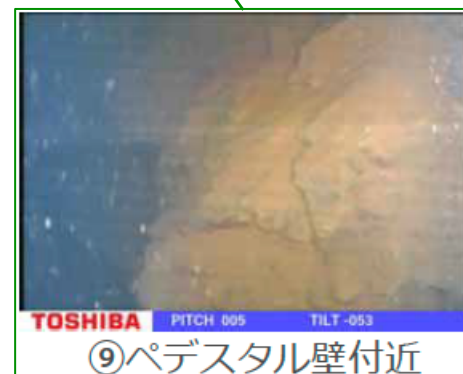
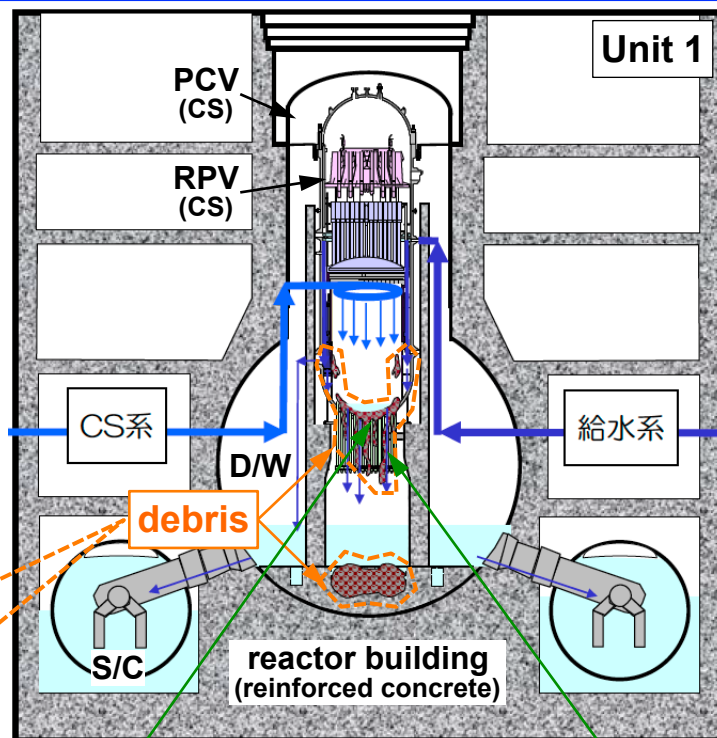
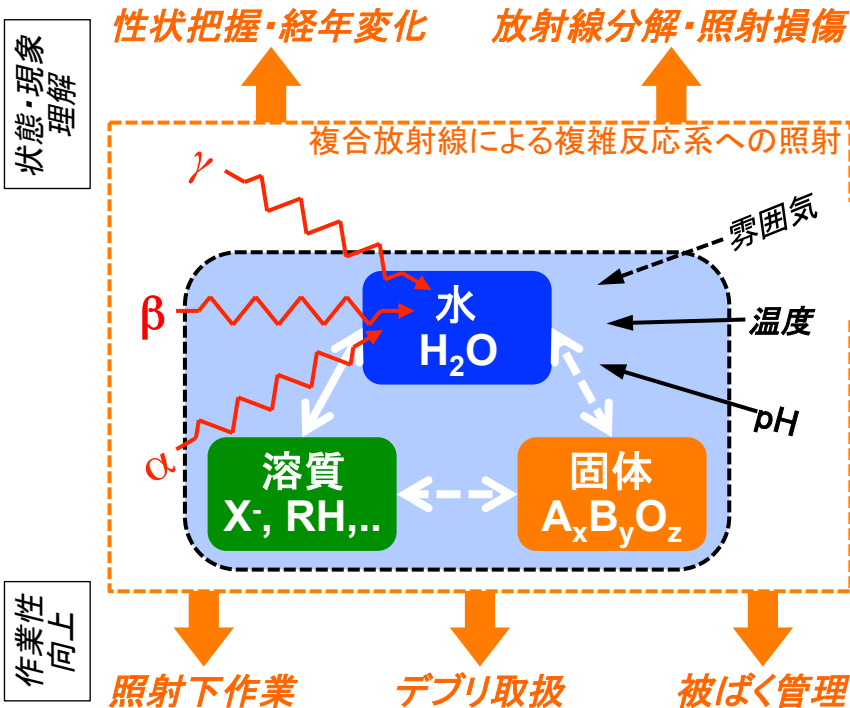
\*2 Y. Matsumoto (NUT) *et al.*, "H<sub>2</sub> generation with immersion of oxidation products of zircaloy-4", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **52**, 1303 (2015)他.

# 3.1 デブリを取り巻く放射線環境(照射場)

## (燃料)デブリを取り巻く環境とは？



◇ デブリに含まれる核分裂生成物(FP)からのβ線やγ線, アクチノイドからのα線が周囲を複合的に照射して, 物理・化学反応が進行.



炉心・PCVの状態推定<sup>\*1</sup>と内部調査<sup>\*2</sup>の取り組み

\*1 TEPCO: 「福島第一原子力発電所1~3号機の炉心・格納容器の状態の推定と未解明問題に関する検討 第2回進捗報告」(2014)他.

\*2 TEPCO, IRID (廃炉・汚染水対策チーム): 「3号機 PCV (格納容器) 内部調査進捗 ~21日調査速報~, 2017年7月27日(2017).

# 3.2 崩壊熱・平均エネルギーの経時変化(1F06)

## 燃焼・放射化計算による崩壊熱評価<sup>\*1-2</sup>

3次元燃焼計算(燃料)  
MOSRA (JENDL-4)  
燃焼度・ボイド率分布を考慮

放射化計算(構造材)  
ORIGEN2 (JENDL-4)  
微量不純物を考慮

インベントリデータ  
核種別(重量/放射能)出力

崩壊熱計算(線種別)  
JENDL Decay Data File 2015適用

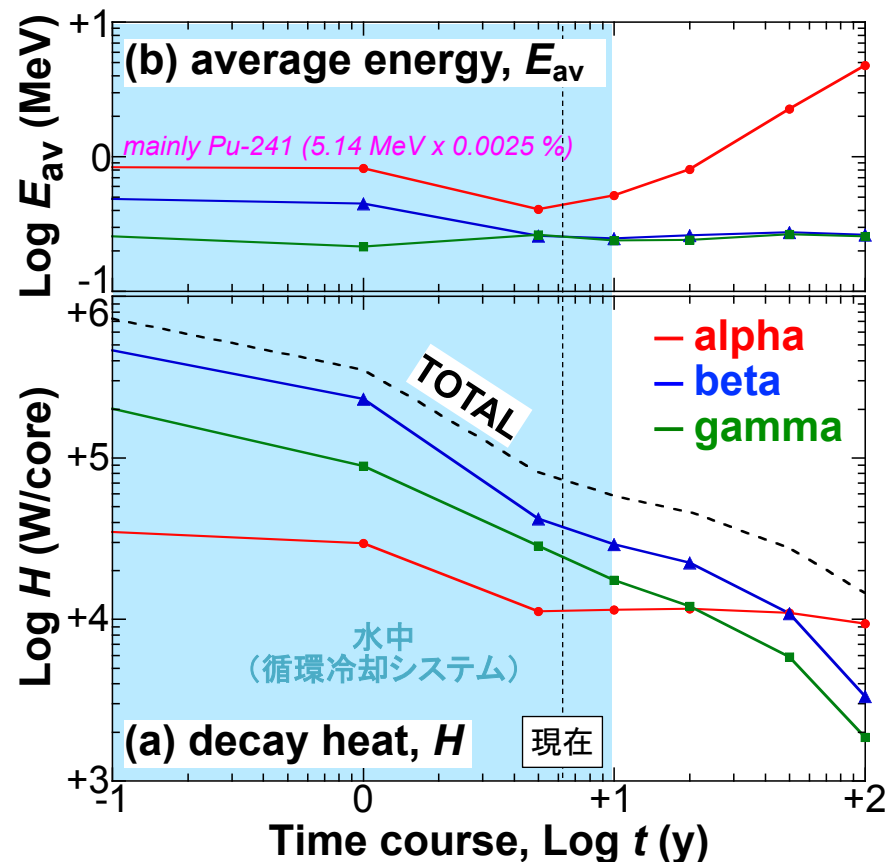
### (a) 崩壊熱

- 線源(核種)数: 事故時の2,627が時間とともに減少して, 100年後には400程度に達する。
- 崩壊熱: 事故後10年はβ線やγ線が支配的であり, それ以降はα線を見捨てる必要がある。

### (b) 平均エネルギー

- β線とγ線は0.2~0.3 MeV程度に落ち着くが, α線は事故時の1 MeVから時間とともに減少して, 100年後には5 MeV程度に達する。  
⇒長半減期のアクチノイド(4~6 MeV)

source (#)	Time after accident (years)						
	0	1	5	10	20	50	100
total	2627	635	560	547	491	419	396
α	100	86	84	80	76	75	74
β	1276	286	249	244	217	181	170
γ	1251	263	227	223	198	163	152

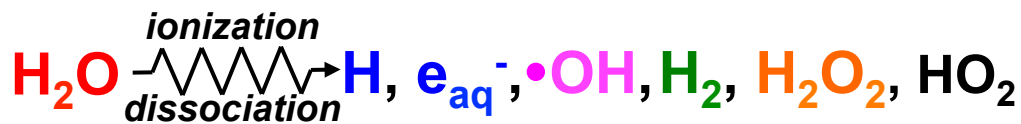


\*1 K. Okumura et al., SND 2012 (2012)他. \*2 本大会 1F06-07 (2017).



# 4.1 水の分解収量 (G値) のLET依存性 (効果)

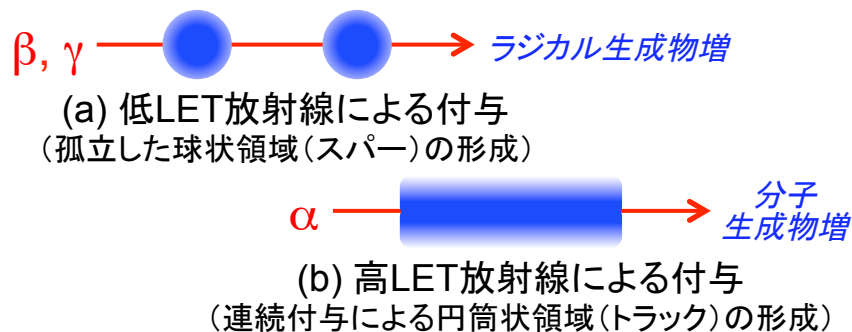
## 水の放射線分解 (直接作用, direct action)



- 還元性:  $g(-\text{H}_2\text{O}) = 2g(\text{H}_2) + g(\text{H}) + g(\text{e}_{\text{aq}}^-) - g(\text{HO}_2)$
- 酸化性:  $g(-\text{H}_2\text{O}) = 2g(\text{H}_2\text{O}_2) + g(\text{OH}) + 2g(\text{HO}_2)$
- イオン化:  $g(\text{e}_{\text{aq}}^-) = g(\text{H}^+) < g(\text{OH})$

## 分解生成物の収量のLET依存性\*1

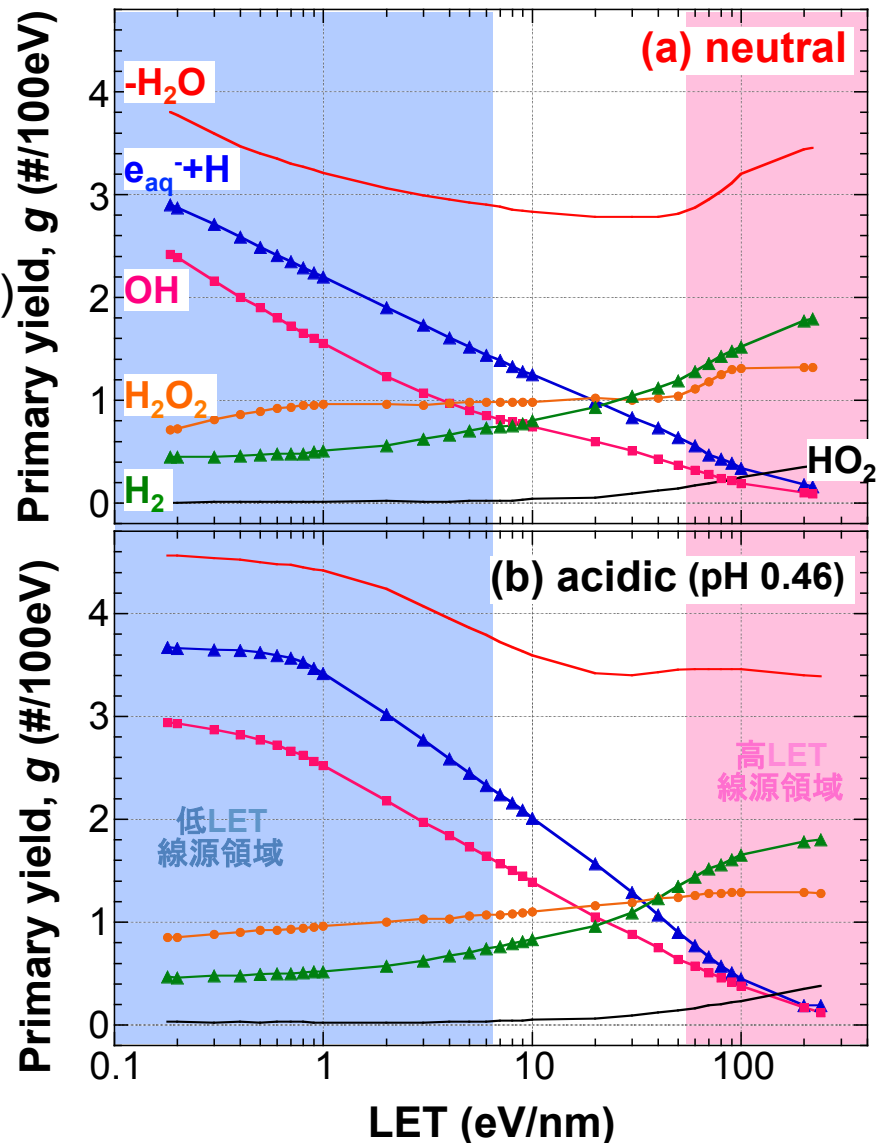
- 定説: LETの増加によりラジカル (H, OH) が減少する一方, 分子 (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) が増加する.



放射線のエネルギー付与の様子

水の分解生成物のLET (線衝突阻止能) 依存性\*1

\*1 LET効果 (中性, 0.4 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液): A.O. Allen, "Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions", D.Van Nostrand (1961).

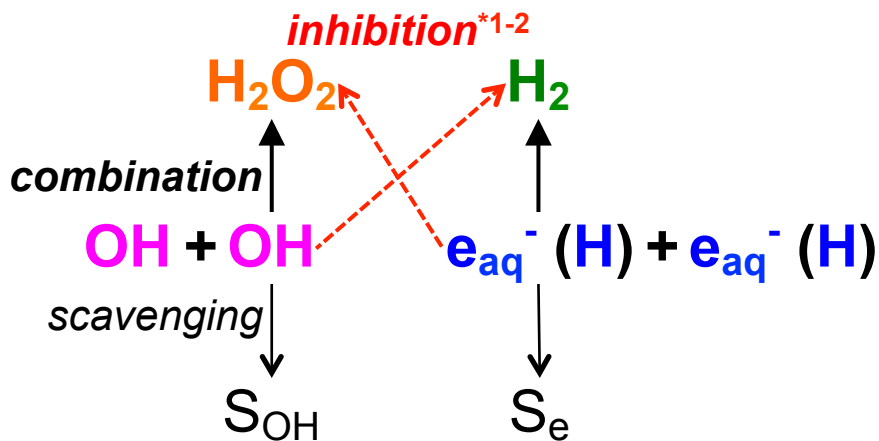


# 4.2 水の分解生成物の生成率・パターン(1F07)

## 水の分解生成物の生成率の推移

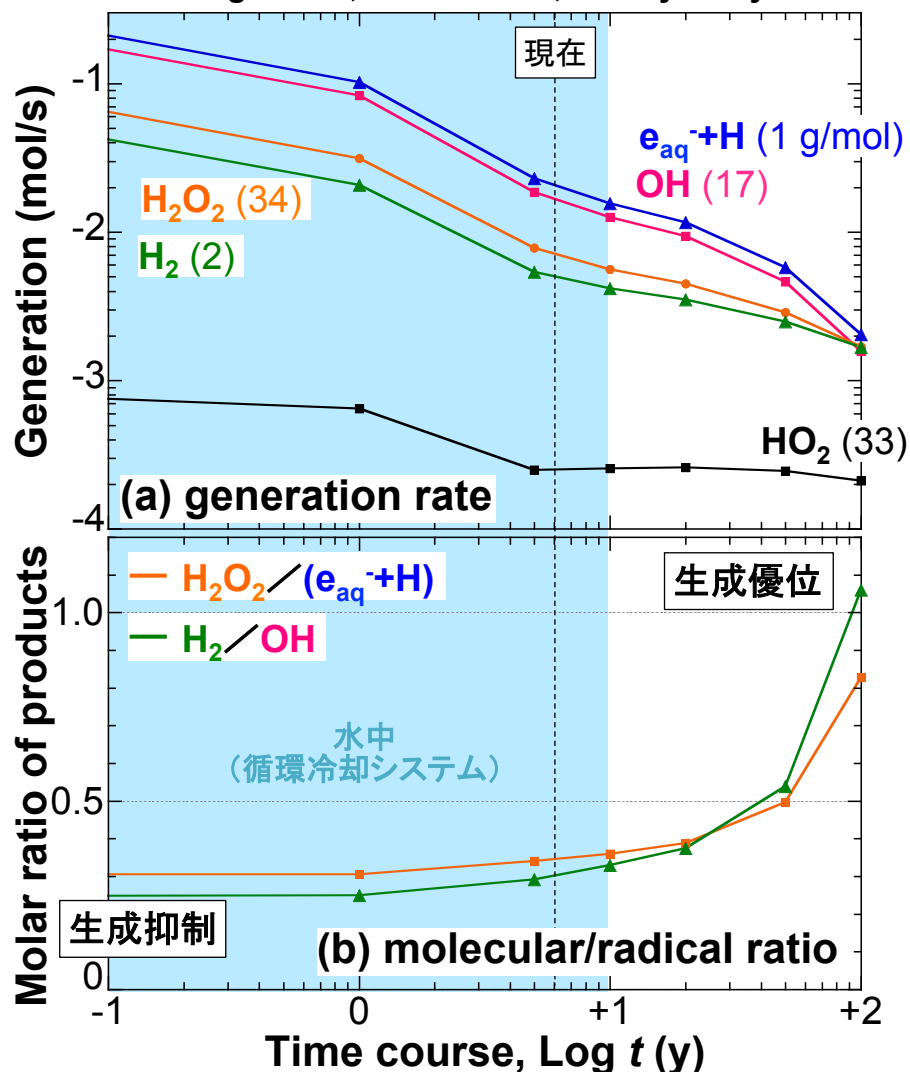
- 時間(崩壊熱の減少)とともに、全ての**生成率**が減少するが、**減少の程度が異なるため**、生成物間の割合(**生成パターン**)は異なる。  
⇒分子がラジカルの生成率に近づく

- ★分子/ラジカル比: 分子を捕捉(抑制)するラジカル<sup>\*1-2</sup>との比は、時間とともに増加する。  
⇒分子の生成が優位となる(高LET放射線)



分子生成物の生成におけるラジカル生成物による捕捉(抑制)のスキーム<sup>\*1-2</sup>

core-averaged fuel, no emission, radiolysis by all radiat.



1号機での分解生成物の生成率と生成物比(中性)

\*1 海水・濃厚系の水の放射線分解のプライマリ収量の実験的評価: 2016年秋の大会, 3C04 (2016); 2017年春の年会 (前回), 2I07 (2017).

\*2 "Consideration of radiolytic behavior in diluted & concentrated systems of seawater", NPC 2014, #10242, Hokkaido, 29 October 2014.

# 4.3 分子生成物の生成／抑制のLET効果

Radiation / LET (eV/nm)	Primary yield, g (molecules/100eV)						
	-H <sub>2</sub> O	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup>	H	OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub>
γ-rays* <sup>1</sup> / 0.23	4.15	2.70	0.60	2.72	0.45	0.70	0.008 ← experiments (present)
<sup>3</sup> H β-rays* <sup>2</sup> / 4.7	3.97	-	2.91	2.00	0.53	0.97	-
18 MeV H <sup>+</sup> / 12.3	3.46	1.48	0.62	1.78	0.68	0.84	-
12 MeV He <sup>2+</sup> / 108	2.84	0.54	0.27	0.54	1.11	1.08	0.07

quantity: energy dissipation  
Liner Energy Transfer ↓

\*1 same for 0.1-20 MeV electron. \*2 at average energy = 5.7 keV and pH = 1.

ラジカル生成物 (radical)

分子生成物 (molecular)

## 高LET放射線(α線)の水の分解への寄与

## 他の放射線のH<sub>2</sub>発生への関与 (LET増加)

- 高LET放射線では、低LET放射線の場合に記述した海水塩分(塩効果)や固体材料の影響はほとんどなく、それらの条件がなくても分子が生成しやすい。

OHラジカルと水素分子H<sub>2</sub>のプライマリ収量の大小関係の変化  
(g(OH) > g(H<sub>2</sub>) ⇒ g(OH) < g(H<sub>2</sub>))

⇒ その他の影響も同様: 液深効果, 線量率効果

★ 水中での酸化反応量の減少  
(OH + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + H)

α線の影響範囲(飛程)は狭いため、デブリから発生する場合は、その近傍・内部の分解や損傷に寄与

## 5 まとめ(1F\_PL04)

- 1) Co-60  $\gamma$ 線等(低LET放射線)を用いた汚染水処理に関する研究から、水の放射線分解への海水塩分の溶解及び固体材料の共存の影響について紹介した。
  - ⇒ 海水塩分:ハロゲン化物イオンのOH捕捉によるH<sub>2</sub>酸化の阻害.
  - ⇒ 固体材料(吸着材):水の分解生成物と固体表面との相互作用.
- 2) 燃料デブリを複合的な放射線による照射場と捉えて、燃焼計算等を用いて線種別に評価した結果(本会1F06-07)として、崩壊熱や平均エネルギーの経時変化を紹介した。
  - ⇒ 事故後10年間は $\beta$ 線及び $\gamma$ 線の影響が支配的であり、それ以降(デブリ取り出し計画)は $\alpha$ 線の影響を無視できなくなる.
  - ⇒  $\alpha$ 線(高LET放射線)の水の分解への寄与は、上記海水塩分や固体材料の影響を受けずに分子(H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の生成を促進する.