

水の放射線分解による水素発生

日本原子力研究開発機構
原子力基礎工学研究部門 放射化学研究Gr
兼)福島技術開発ST 廃吸着材処理技術開発Gr
永石 隆二

- 1. はじめに
- 2. 水の放射線分解による水素発生
- 3. 固体の共存した水溶液系からの水素発生
- 4. 放射性汚染水処理における水素発生

はじめに

水化学 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?)
とは? 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★

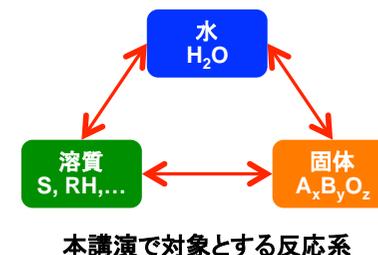
炉水中での放射線分解

- “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: <1.0 μS/cm
 - pH(25°C): 5.6-8.6
 - ホウ酸(H₃BO₃): 0-4000 ppm
 - リチウム(Li): 0.2-2.2 ppm
 - 溶存酸素: <0.1 ppm
 - 溶存水素: >15 cc/kg H₂O

- 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(H₂, O₂除く)
 - 高温, 高压下での分解収量, 反応
- ↓
これまでの講演(勝村 東大教授他)

本講演での放射線分解

- 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)



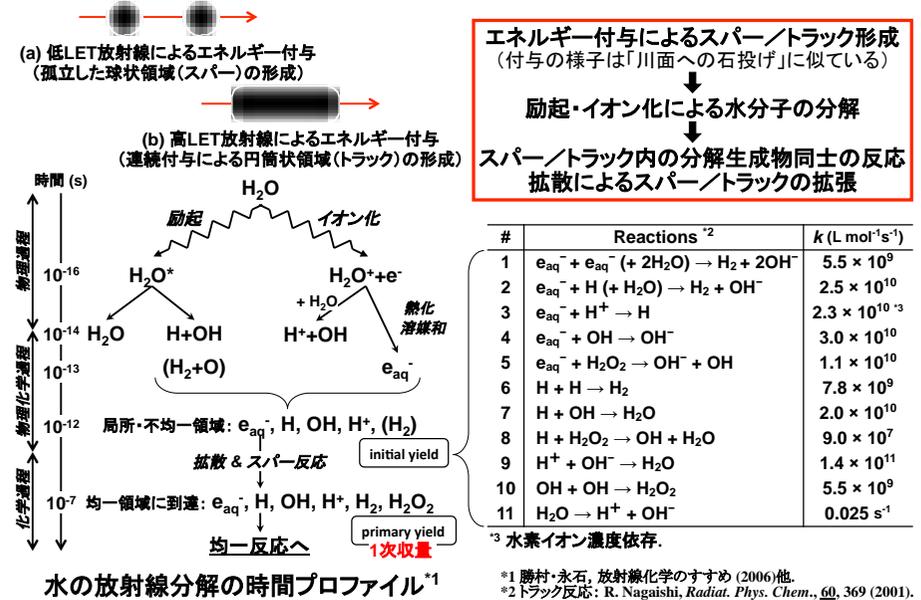
2. 水の放射線分解による水素発生

- 1) 水の放射線分解の初期過程: 放射線エネルギー付与, イオン化と励起, スパー(トラック)反応, 放射線分解生成物, イニシャル収量とプライマリー(1次)収量
- 2) 1次収量への影響1(スパー(不均一領域)内): 放射線の線質(LET効果), pH, 温度
- 3) 1次収量への影響2(スパー反応から均一反応まで): 水酸化ラジカル(OH)/水和電子(e_{aq}^-)捕捉による収量の減少(1/3乗則, 捕捉能依存性), 収量の硝酸濃度依存性
- 4) 1次収量から観測(気相放出)収量へ: 液深効果
- 5) 酸素の発生: 放射線分解反応, 熱分解, 触媒反応

3

水の放射線分解の初期過程

4



水の分解生成物の1次収量の各種依存性(1)

5

Radiation / LET [eV/nm]	Primary yield, g [molecules/100eV]						
	-H ₂ O	e_{aq}^-	H	OH	H ₂	H ₂ O ₂	HO ₂
γ -rays ^{*1} / 0.23	4.15	2.70	0.60	2.72	0.45	0.70	0.008
³ H β -rays ^{*2} / 4.7	3.97	-	2.91	2.00	0.53	0.97	-
18 MeV H ⁺ / 12.3	3.46	1.48	0.62	1.78	0.68	0.84	-
12 MeV He ²⁺ / 108	2.84	0.54	0.27	0.54	1.11	1.08	0.07

^{*1} 0.1-20 MeV 電子線も同様. ^{*2} 平均エネルギー=5.7 keV, pH = 1の場合.

material balance:

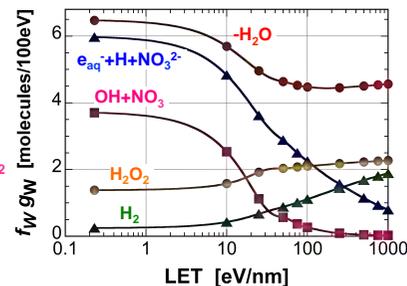
$$g(-H_2O) = 2g(H_2) + g(H) + g(e_{aq}^-) - g(HO_2) = 2g(H_2O_2) + g(OH) + 2g(HO_2)$$

LET effects, qualitatively:

- radical products: $e_{aq}^- + H + NO_3^{2-}$, $OH + NO_3$
- molecular products: H_2O (recombined), H_2 , H_2O_2

各種放射線に対する分解生成物の1次収量[表]と, 0.1 mol/L硝酸水溶液中の分解生成物の線エネルギー付与(LET)依存性^{*3}[図]

※収量の単位変換: 1 $\mu\text{mol/l} = 9.649$ 分子/100eV

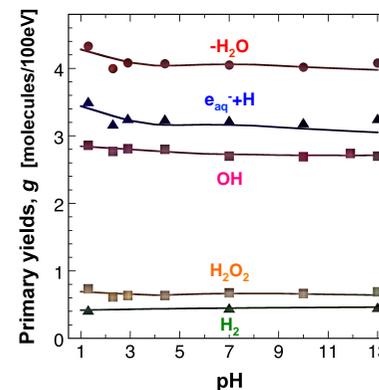


^{*3} トラック計算: R. Nagaishi, *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 369 (2001).

水の分解生成物の1次収量の各種依存性(2)

6

1次収量のpH依存性^{*1}

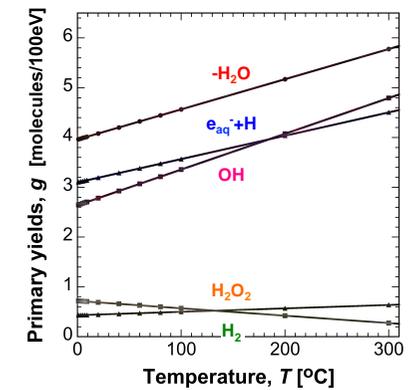


$$OH = O^- + H^+ \quad (pK_a = 11.9)$$

$$HO_2 = O_2^- + H^+ \quad (pK_a = 4.8)$$

$$H_2O_2 = HO_2^- + H^+ \quad (pK_a = 11.6)$$

1次収量の温度依存性^{*2}



$$g(-H_2O) = 3.96 + 6.06 \times 10^{-3} T \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$g(e_{aq}^-) = 2.56 + 3.40 \times 10^{-3} T, \quad g(H) = 0.54 + 1.28 \times 10^{-3} T,$$

$$g(H_2) = 0.43 + 0.69 \times 10^{-3} T$$

$$g(OH) = 2.64 + 7.17 \times 10^{-3} T, \quad g(H_2O_2) = 0.72 - 1.49 \times 10^{-3} T$$

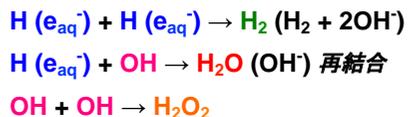
^{*1} Co-60 γ 線照射による実験値: I.G. Draganic, M.T. Nenadovic and Z.D. Draganic, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2564 (1969).

^{*2} 収量データの集積から評価: A. J. Elliot, *AECL Research/AECL-11073, COG-94-167*, Atomic Energy of Canada Limited (1994).

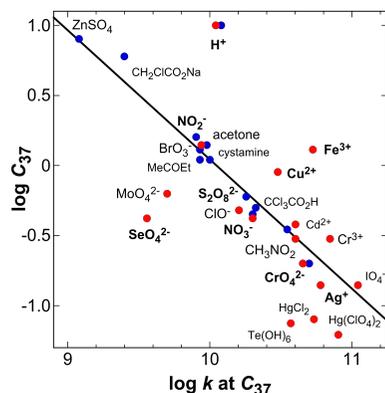
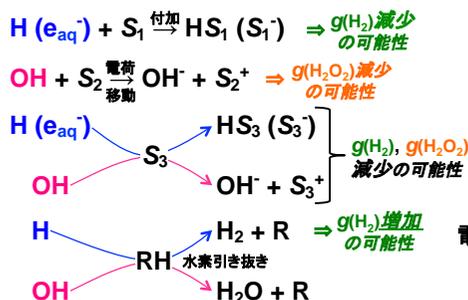
水の分解生成物と溶質との反応

7

ラジカル生成物同士の反応による分子生成物の生成(スパー/均一反応)



ラジカル生成物と溶質との反応(例)



C_{37} : 1次収量 g が捕捉剤未添加時の値の37% (1/e)になる時の捕捉剤濃度[S]

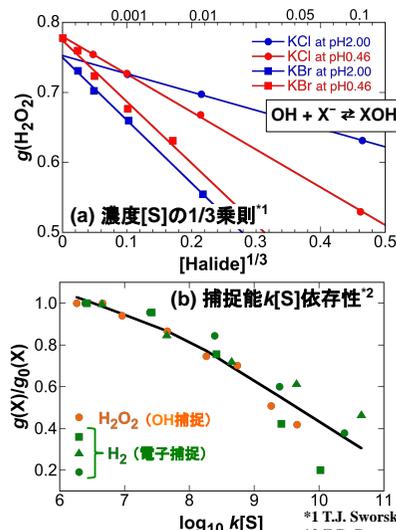
電子捕捉剤の濃度 C_{37} (mol/L)と2次反応の速度定数 k ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)との関係^{1,2}

¹ K.Y. Lam and J.W. Hunt, *Radiat. Phys. Chem.*, **7**, 317 (1975).
² C.D. Jonah et al., *J. Phys. Chem.*, **81**, 1618 (1977).

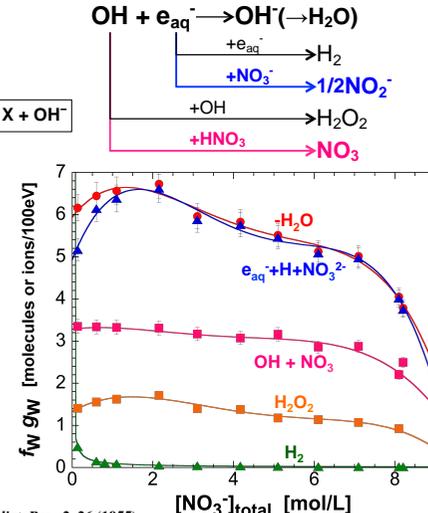
水の分解生成物の1次収量の各種依存性(3)

8

捕捉剤濃度[S]に対する依存性



硝酸(イオン)濃度依存性³

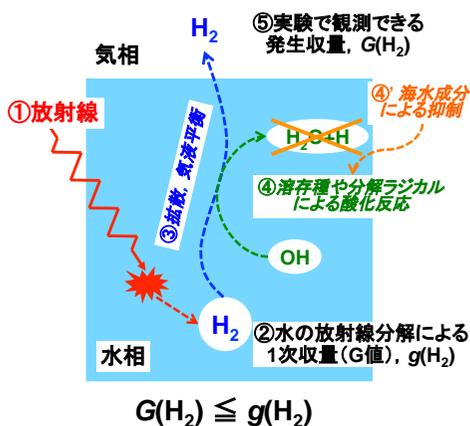


¹ T.J. Sworski, *Radiat. Res.*, **26** (1955).
² Z.D. Draganic & I.G. Draganic, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3950 (1971).
³ Co-60 照射実験による評価値: R. Nagaishi et al., *JCS Faraday*, **90** (4), 591 (1994).

放射線分解による水素の発生: 生成物の二相分布

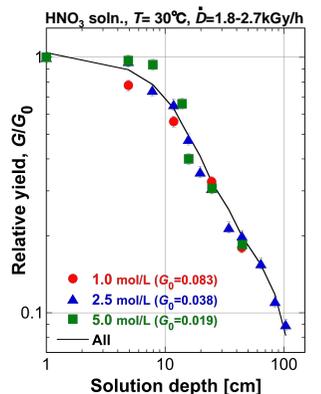
9

『観測できる水素の収量(G値, observed yield)は、水の放射線分解による1次収量(primary yield)とは一般的に異なり、溶存種や反応系のサイズに影響を受ける』



水素 H_2 の水相での生成と気相への放出

例: 水素発生収量の液深依存性



液深効果: 気相への到達の長時間化で、収量減少
温度効果: 温度に伴う拡散の上昇で、収量増加
中吉ら, 原子力学会誌, **37**, 1119 (1995).

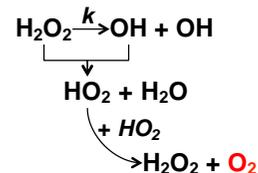
放射線分解や熱分解による酸素の発生

10

放射線分解による生成経路(例)

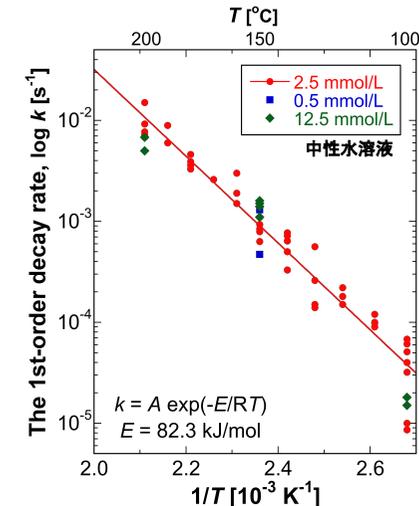
- 水の分解生成物同士の反応:
 $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 分解生成物と金属イオンとの反応:
 $\text{Ce(IV)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ce(III)} + \text{HO}_2 + \text{H}^+$
 $\text{Ce(IV)} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Ce(III)} + \text{O}_2 + \text{H}^+$
- 溶存種(溶質)の直接分解¹:
 $\text{NO}_3^- \rightsquigarrow \text{NO}_2^- + 1/2 \text{O}_2$

過酸化水素の熱分解による発生²



overall: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$

★酸化物などの触媒とも同様のメカニズムで発生



過酸化水素の熱分解速度の温度依存性

¹ R. Nagaishi et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 591 (1994).
² 伊藤尚哉, 昭和62年度卒業論文, 東大工学部原子力工学科 (1988).