

3. 固体の共存した水溶液系からの水素発生

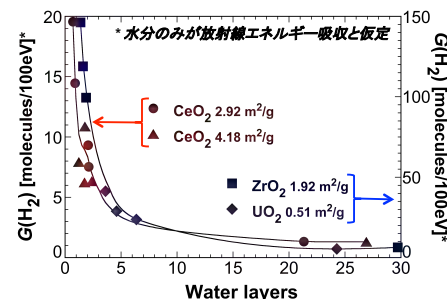
- 1) 水素発生の反応促進: 固体(金属板, 金属/複合酸化物(粉体, 繊維, コロイド)), 水と固体への放射線エネルギーの分配(吸収線量評価)
- 2) 水素発生以外の反応促進: 電気・表面化学(自然電位, 接触角), 金属イオンの酸化還元, 有機物の分解...
- 3) 水の分解生成物と固体粒子との反応: 酸化チタン等の粉体, シリカナノコロイド

11

固体の共存した水溶液系での水素発生

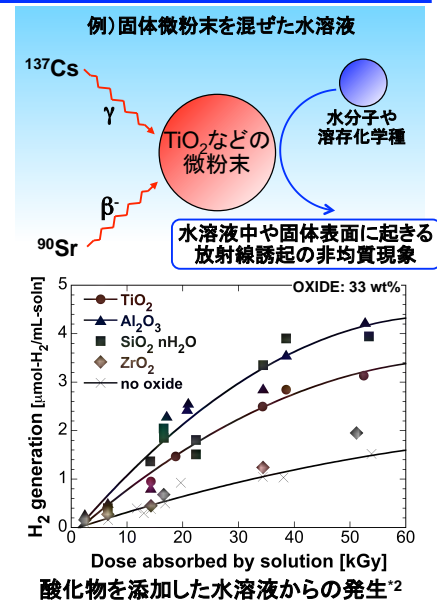
報告されている水溶液系の代表例

- 水分吸着した金属/複合酸化物: 分子層レベルの水分(Nakashima (JAERI), LaVerne (NDRL)¹他)
- 水溶液中への金属/複合酸化物の添加: 酸性水溶液, 純水等(Seino (Osaka U.), Yamada (JAEA)²他)
- 水溶液中への金属板の多層配置: 金属板間の水の厚さや形状等を調節(Yoshida (Nagoya U.)他)



酸化物表面に吸着した水分からの発生¹

¹ J. A. LaVerne et al., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 380-386 (2002)他.
² R. Yamada et al., *Int. J. Hydrogen Ener.*, **33**, 929-936 (2008)他.



酸化物を添加した水溶液からの発生²

12

水溶液系でのエネルギー吸収量の評価

吸収線量 D_x (全エネルギー吸収量)

$$D_x = D_{dos} \times (\mu_{en}/\rho)_x / (\mu_{en}/\rho)_{dos}$$

$$= D_{dos} \times (Z/A)_x / (Z/A)_{dos}$$

x : 水溶液と固体との混合物(試料)
 dos : (化学)線量計

電子分率 f_i (エネルギー吸収割合)

$$f_i = [w_i(\mu_{en}/\rho)_i] / \sum [w_i(\mu_{en}/\rho)_i]$$

w_i : 化学種 i の重量分率

観測収量 G_{obs}

$$G_{obs} = f_{aq} g_{aq} + f_{solid} g_{solid}$$

f_i : 水溶液と固体の電子分率
 g_i : 水溶液と固体に起因する収量成分
 (仮定) 水と固体が独立して反応に関与

質量エネルギー吸収係数 μ_{en}/ρ

| | $\mu_{en}/\rho \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{g}$ | (Z/A) | ratio |
|--------------------------------|---|--------|-------|
| H ₂ O | 2.964 3.283 | 0.5551 | 5.34 |
| H ₂ SO ₄ | 2.718 3.017 | 0.5098 | 5.33 |
| Al ₂ O ₃ | 2.614 2.901 | 0.4904 | 5.33 |
| SiC | 2.657 2.952 | 0.4988 | 5.33 |
| SiO ₂ | 2.661 2.954 | 0.4993 | 5.33 |
| TiO ₂ | 2.531 2.837 | 0.4758 | 5.32 |
| ZrO ₂ | 2.455 3.007 | 0.4545 | 5.40 |
| CeO ₂ | 2.495 3.782 | 0.4299 | 5.80 |

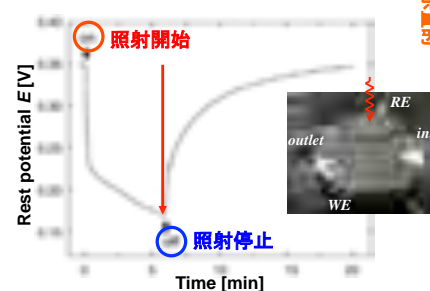
媒質への吸収率

$$1 - I/I_0 = 1 - \exp(-\mu_{en} X)$$

13

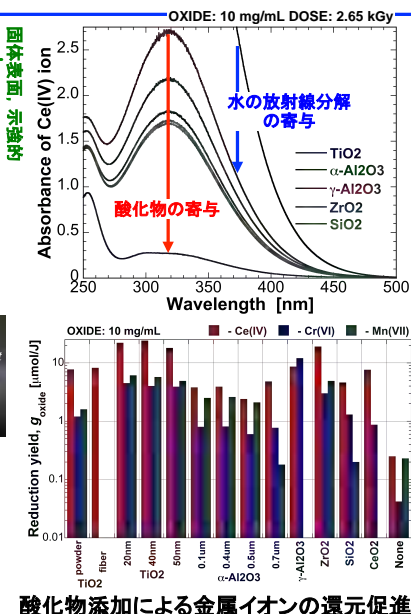
固体の共存した水溶液系での反応促進(例)

- 自然電位の低下, ぬれ性の向上: 金属板上の酸化物(形成法: 溶射や燃焼)
- 金属イオンの還元促進: 酸化物(粉末, 繊維, コロイド...)の水溶液への添加
- 有機物の分解促進: 水溶液中への金属板の多層設置/酸化物の添加



放射光照射(5.02 keV)によりTiO₂電極表面の自然電位が低下する様子¹

¹ K. Tamura et al., *Electrochimica Acta*, **52**, 6938-6942 (2007)他.
² R. Nagaishi et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **75**, 1051-1054 (2006)他.



酸化物添加による金属イオンの還元促進²

14

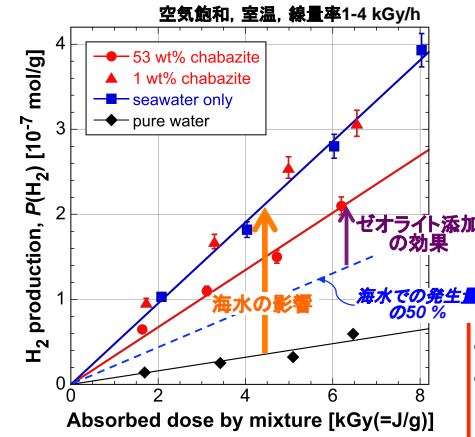
4. 放射性汚染水処理における水素発生

- 1) 循環注水冷却システムと汚染水処理装置
- 2) 海水を含む水溶液系での水素発生収量の測定: 実験法, 発生量の吸収線量依存性, 海水中の放射線誘起反応, 発生収量への海水希釈・温度の影響, 発生収量の水分濃度依存性
- 3) 汚染水処理における水分濃度: 汚染水→カラム吸着処理→廃吸着材保管, 吸着材の水分吸着
- 4) 汚染水の核種分析と放射線エネルギー評価
- 5) 汚染水処理における水素発生率の評価: 処理工程, 核種吸着量, 吸着塔サイズ, 含有水分量

15

実験結果: 水素発生量と吸収線量との関係

16



各種条件での水素発生収量^{*1}

| 試料 | 収量 (10 ⁻⁸ mol/J) |
|----------|-----------------------------|
| 海水のみ | 4.8 ± 0.3 |
| 1 wt%添加 | |
| チャバサイト | 4.9 ± 0.2 |
| モルデナイト | 4.4 ± 0.3 |
| 50 wt%添加 | |
| チャバサイト | 3.5 ± 0.1 |
| モルデナイト | 3.0 ± 0.1 |

1次収量 g(H₂)=4.7×10⁻⁸ mol/J

- 汚染水処理での評価にあたっての留意点**
- 海水の発生収量が1次収量g(H₂)と同等。
 - 海水中で水素の酸化反応は期待できない。
 - ⇒ 水素濃度: 平衡に達せずに, 直線的に増加。
 - ⇒ 発生収量: 液相の深さに伴って減少しない。
 - ⇒ 密閉系: 気相に放出した水素が液相に再溶解しても, 水素量の減少は期待できない。
 - ⇒ どのような場合でも, 発生収量は水の分解の1次収量を超えることはない。

ゼオライト-海水系での水素の発生(例)

^{*1} 熊谷ら, 原子力学会 和文論文誌, 10(4), pp.235-239 (2011)他.

海水中の放射線誘起反応

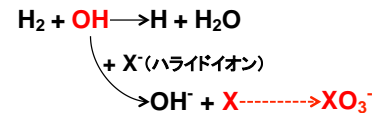
17

主要な化学種の濃度と反応速度

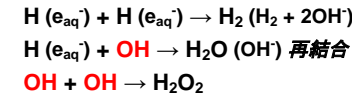
| 化学種 | 濃度[S] ⁻¹ | | 速度定数k (L mol ⁻¹ s ⁻¹) ⁻² | |
|-------------------------------|----------------------|---------------------|--|----------------------|
| | mol/kg | ppm | e _{aq} ⁻ | OH |
| HCO ₃ ⁻ | 2.5x10 ⁻³ | 1.5x10 ² | 1.0x10 ⁶ | 8.5x10 ⁸ |
| Na ⁺ | 4.7x10 ⁻¹ | 1.1x10 ⁴ | 2.0x10 ⁴ | |
| Mg ⁺ | 5.3x10 ⁻² | 1.3x10 ³ | | |
| SO ₄ ²⁻ | 2.6x10 ⁻² | 2.5x10 ³ | 1.0x10 ⁶ | 5.9x10 ⁵ |
| Cl ⁻ | 5.5x10 ⁻¹ | 1.9x10 ⁴ | | 4.3x10 ⁹ |
| K ⁺ | 1.0x10 ⁻² | 4.0x10 ² | | |
| Ca ²⁺ | 1.0x10 ⁻² | 4.1x10 ² | | |
| Br ⁻ | 8.4x10 ⁻⁴ | 6.7x10 ¹ | | 1.1x10 ¹⁰ |
| | 5.7x10 ⁻¹ | | 6.4x10 ⁴ | 2.3x10 ⁹ |
| | イオン強度 | | 捕捉能k[S] (s ⁻¹) | |

水の放射線分解生成物の反応

(1) 均一反応: 水素の酸化反応(0.1 μs以降)



(2) 放射線分解直後の反応(スパー反応)



海水中のハライドイオンによるOH捕捉

1. 均一反応への関与: 水素の酸化反応が水中で起きなくなる。
2. スパー反応への関与: 1次収量の増減の可能性 ⇒ H₂, H₂O(再結合), H₂O₂

反応時間 $\tau = 1/k[S] \Rightarrow 0.34 \text{ ns}$ (OH捕捉の場合)

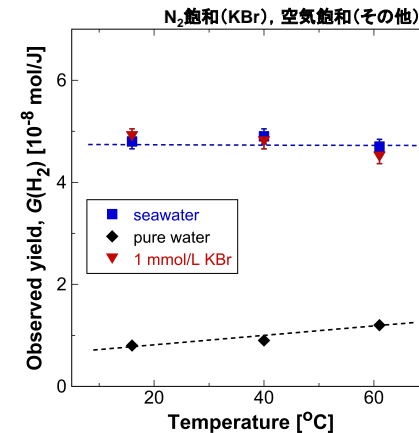
^{*1} 海水組成: K.W. Bruland and M.C. Lohan, "6.02 Control of Trace Metals in Seawater", Marine Geochemistry

^{*2} ラジカル生成物との反応速度定数: G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman and A.B. Ross, JPC Ref. Data, 17(2), 513 (1988).

水素発生収量の温度依存性と海水希釈効果

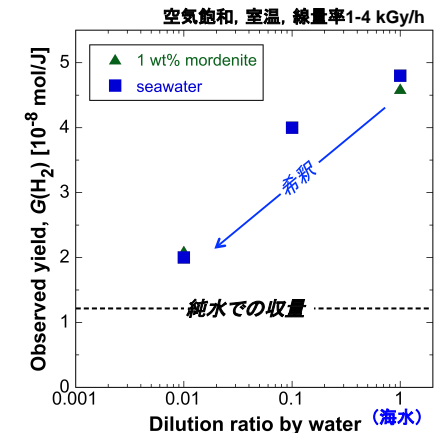
18

発生収量の温度依存性^{*1}



- 温度依存性: 純水以外は実験誤差の範囲。
 - ⇒ 汚染水処理において, 水素発生収量は室温での値を用いることができる。

発生収量に対する海水希釈効果



- 水溶液のみの場合: 希釈とともに減少する。
 - ⇒ 水素の酸化反応の抑制作用が低減している。

^{*1} 熊谷ら, 原子力学会 和文論文誌, 10(4), pp.235-239 (2011)他.

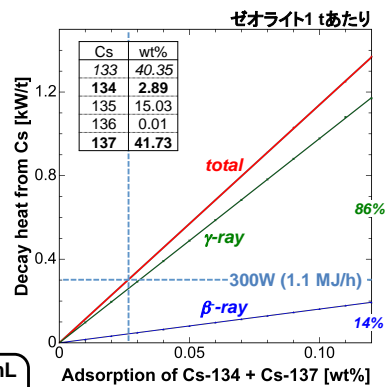
汚染水から発生する放射線のエネルギー評価

放射線のエネルギー評価(2号機)

2011年4月13日時点

| 核種 | 放射能濃度 ^{*1} Bq/mL | 変換率 (MeV/Bq) ^{*2} | | エネルギー放出率 | |
|--------|------------------------------|----------------------------|-------|---------------------|----------------------|
| | | β | γ | MeV/mL/s | W/mL |
| Sr-89 | 7.0x10 ⁵ | 0.585 | 0.000 | 4.1x10 ⁵ | 6.6x10 ⁻⁸ |
| Sr-90 | 1.4x10 ⁵ | 0.196 | | 2.7x10 ⁴ | 4.4x10 ⁻⁹ |
| Y-90 | 1.4x10 ⁵ | 0.934 | 0.000 | 1.3x10 ⁵ | 2.1x10 ⁻⁸ |
| I-131 | 2.0x10 ⁶ | 0.182 | 0.394 | 1.2x10 ⁶ | 1.8x10 ⁻⁷ |
| Cs-134 | 2.6x10 ⁶ | 0.157 | 1.562 | 4.5x10 ⁶ | 7.2x10 ⁻⁷ |
| Cs-137 | 2.8x10 ⁶ | 0.188 | 0.566 | 2.1x10 ⁶ | 3.4x10 ⁻⁷ |
| Ba-140 | 2.4x10 ⁵ | 0.278 | 0.214 | 1.2x10 ⁵ | 1.9x10 ⁻⁸ |
| La-140 | 2.0x10 ⁵ | 0.510 | 2.316 | 6.2x10 ⁵ | 1.0x10 ⁻⁷ |

Csの吸着量と崩壊熱との関係



処理前の汚染水中の吸収線量率
5.4 Gy/h (放射線が100%吸収と仮定)

1.5x10⁻⁶ W/mL
||
1.5 W/t

吸着処理によるCsのゼオライトへの濃縮→処理後

*1 タービン建屋溜まり水分析結果 (JAEA) より <http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts/110522_04-1.pdf>
*2 ORIGEN2用崩壊データより: J. Katakura, H. Yanagisawa, JAERI-Data/Code 2002-021, JAERI (1994).

汚染水処理の各工程での水素発生率の評価

各工程での水素発生収量と吸収エネルギー量

| 分類 | 処理の工程 | 発生収量 (10 ⁻⁸ mol/J) | 吸収エネルギー量 |
|------|---------------------------------|-------------------------------|--|
| ケース1 | ・汚染水処理前 ・バッチ法によるCs吸着処理 | 4.4-4.9 | 4.1 Gy/h <small>←短寿命核種を除く</small> |
| ケース2 | ・カラム法によるCs吸着処理 ・処理後の廃棄物の一時保管 | 3.0-3.5 | 300 W (1.1 MJ/h) <small>←線量率制限</small> |

各工程での水素発生率

| 分類 | 評価条件 | 水素発生率 | |
|------|--|--------|-------------------------------|
| | | mmol/h | mL/h ^{*2} |
| ケース1 | ・溶存油等が存在しない ・放射線(β, γ)が100%吸収 | 0.2 | 4.5 <small>←汚染水1 tあたり</small> |
| ケース2 | ・Cs-134+Cs-137が0.026wt%吸着 ^{*1} ・放射線(β, γ)が100%吸収 | 39 | 900 <small>←吸着塔1基あたり</small> |

^{*2} STP(273.15 K, 101.325kPa)での値

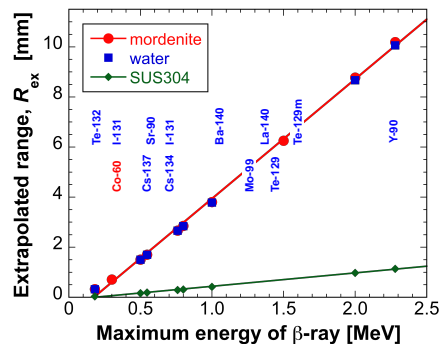
放射線エネルギー吸収割合は、吸着塔の形状やサイズ、保管状況(水抜、乾燥)によって異なる。

*1 ORIGENによる解析: FPであるCs-133からCs-137までのCsが、1tのゼオライトに0.058 wt%吸着したときの重量分率

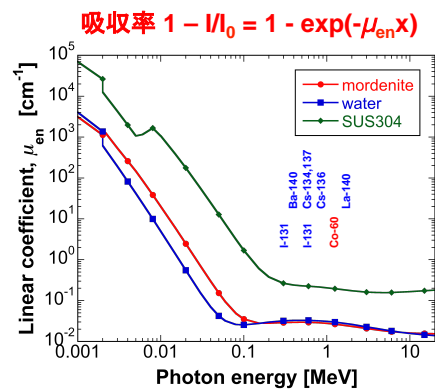
ゼオライトによるβ線とγ線のエネルギー吸収

β線のエネルギー吸収^{*1}

| 材料 | 水 | 吸着剤 | SUS |
|------------------|------|---------|------|
| 密度 | 1.00 | 0.6-1.0 | 7.90 |
| Z _{eff} | 6.6 | 11.6 | 25.8 |
| A _{eff} | 11.9 | 23.0 | 55.4 |



γ線のエネルギー吸収^{*2}



・吸収係数: 水と同等で、0.4-0.6 MeV(主要核種)で2.95x10⁻², 1.25 MeV(Co-60)で2.65x10⁻² cm⁻¹.
・乾燥吸着剤中の透過: 透過距離10, 30, 50 cm に対して、吸収率はそれぞれ26, 59, 77 %となる。

*1 深度線量分布評価: Electron-Material Interaction Database (EMID) <<http://www.3.occn.ne.jp/~ttabata/emid/Welcom.html>>
*2 質量エネルギー吸収係数: J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, NISTIR 5632, National Institute of Standards and Technology (1995).