

水の放射線分解における ハロゲン化物イオン及び鉄イオンの影響

端 邦樹

日本原子力研究開発機構

安全研究センター

材料・水化学研究グループ

原子力学会「水化学部会」第38回定例研究会

令和2年3月6日

発表内容

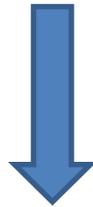
- 水の放射線分解(ラジオリシス)
- 海水成分のラジオリシスへの影響
- 鉄分のラジオリシスへの影響
- まとめ

水の放射線分解 ラジオリシスの重要性

ラジオリシスによる H_2 , O_2 , H_2O_2 発生→水質の変化

水化学

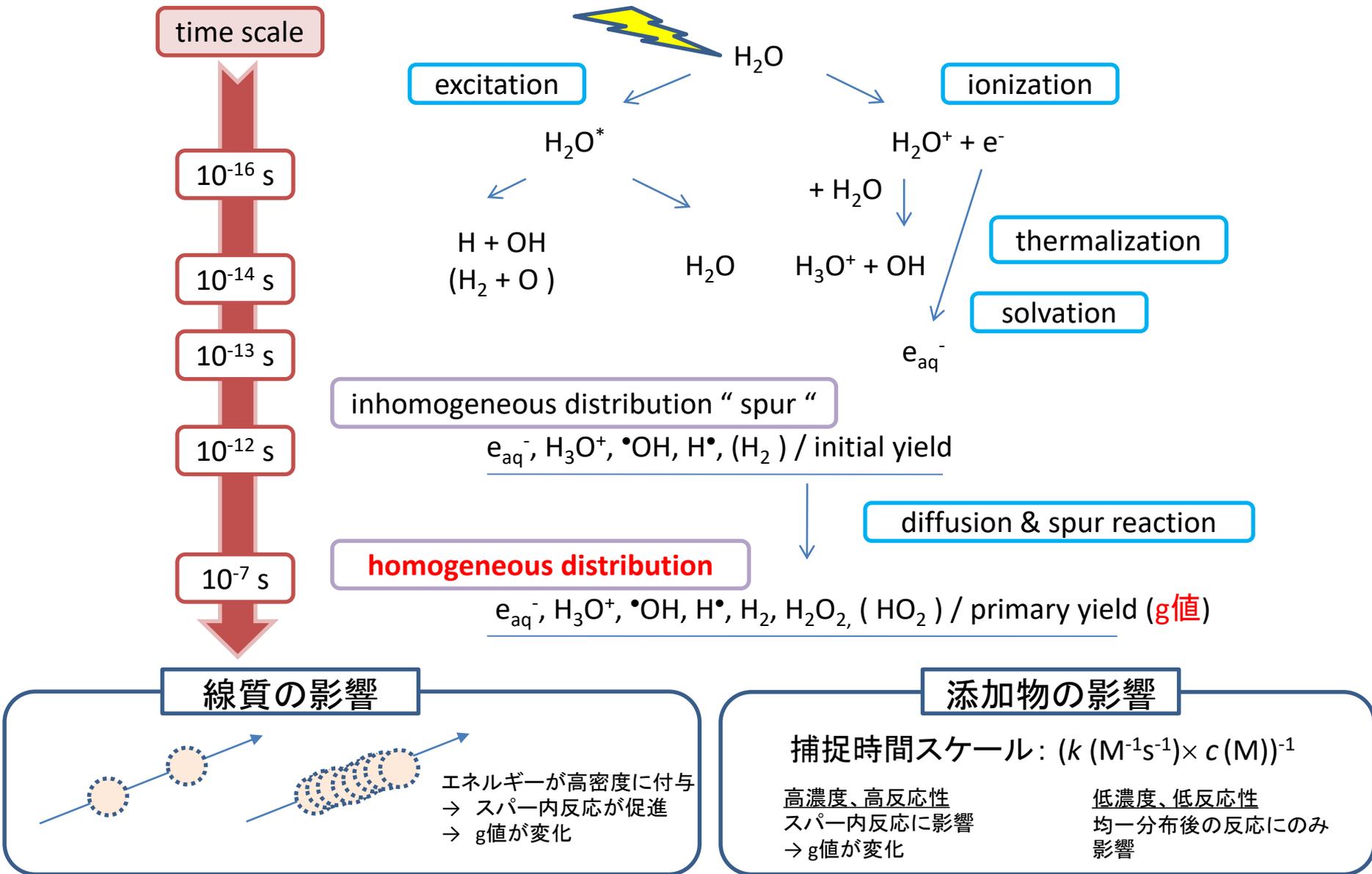
- 腐食やSCCへの環境影響
- クラッド付着挙動への影響



福島第一原子力発電所事故後の
ラジオリシスの新たな課題

- 汚染水等からの H_2 発生(スラリーの体積膨張)
- 格納容器内の腐食への照射影響
- 燃料デブリからのアルファ、ベータ線の寄与(H_2 発生、局所的な腐食)
- ...等

水分解のプロセス



海水成分のラジオリシスへの影響

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

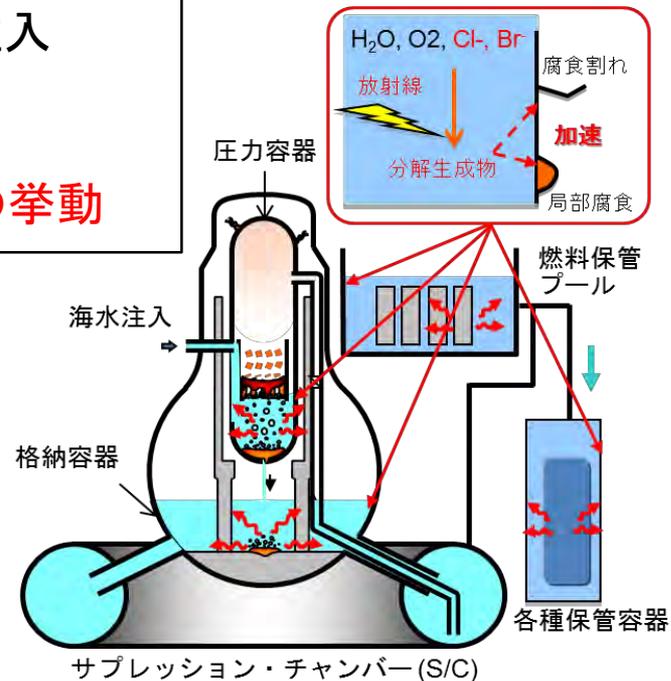
- Cl⁻による腐食
- 純水の放射線分解とは異なる放射線分解生成物の挙動

- 海水中のラジオリシス現象の解明
- ラジオリシス計算コードを活用した予測

$$\frac{dc_i}{dt} = g_i D - \sum k_{ij} c_i c_j + \sum k_{kl} c_k c_l$$

c_x : 化学種xの濃度
 g_x : 化学種xのプライマリg値
 D : 線量率
 k_{xy} : 化学種xとyの反応の速度定数

PCV中の腐食環境評価等への貢献を目指す



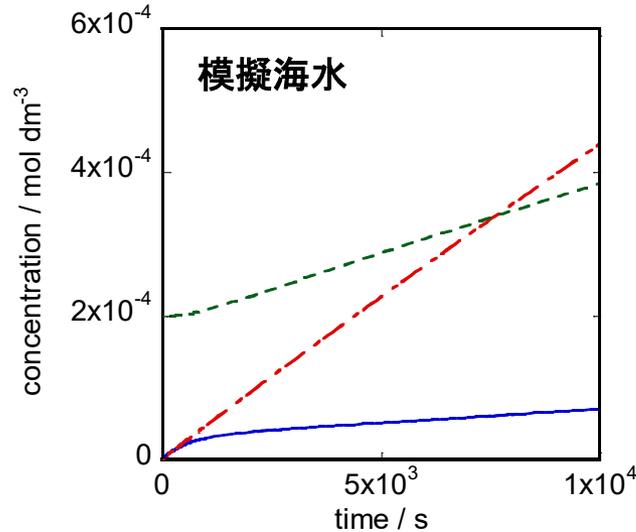
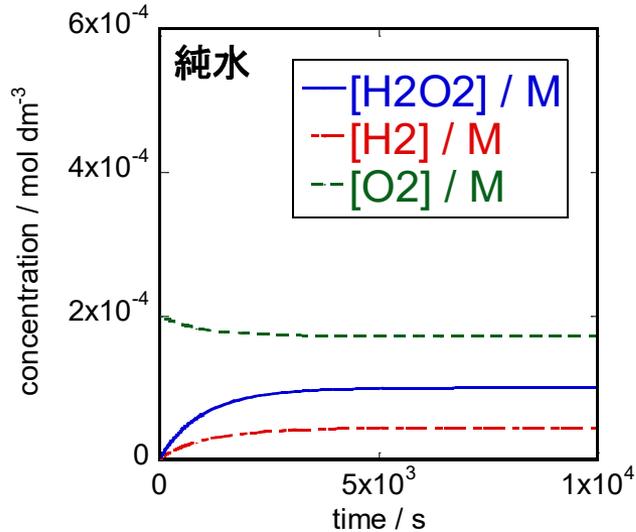
海水注入期間

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

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

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



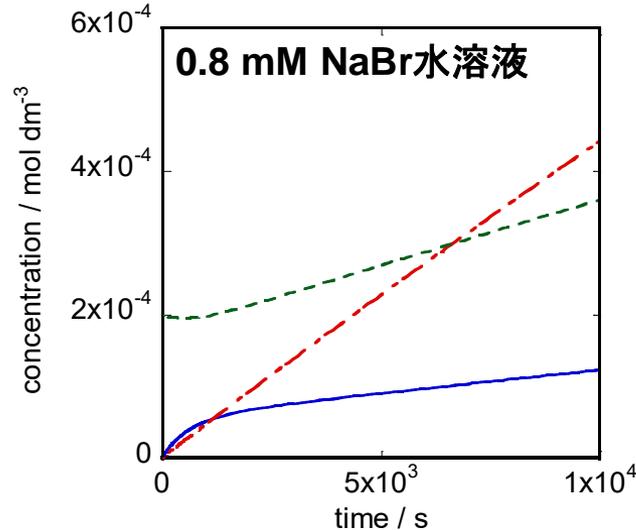
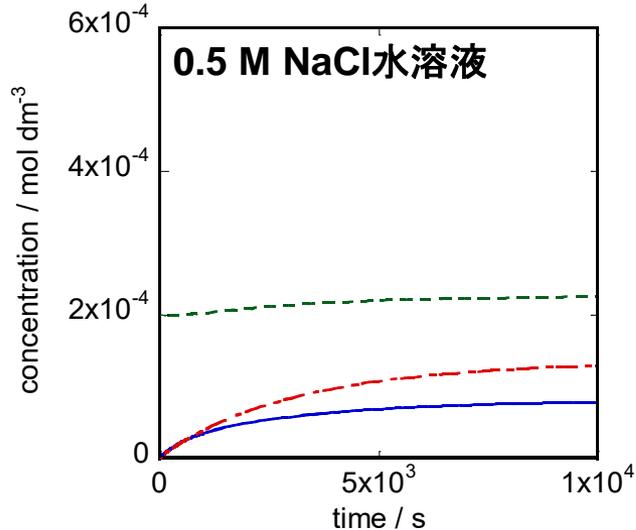
模擬海水組成 (単位: mol/dm³)

$$[\text{NaCl}] = 5 \times 10^{-1}$$

$$[\text{NaHCO}_3] = 2.3 \times 10^{-3}$$

$$[\text{NaBr}] = 8 \times 10^{-4}$$

$$[\text{O}_2] = 2 \times 10^{-4}$$



H₂

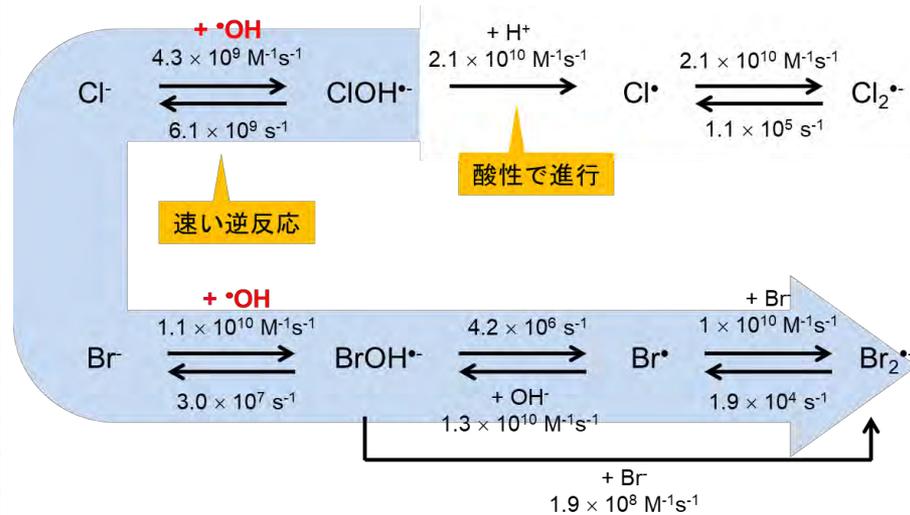
- 発生量は
純水 < NaCl < 海水 = NaBr
- 海水、NaBrにおけるH₂収量 ≒ 水分解における水素のプライマリg値 (0.45 / 100eV)

H₂O₂

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

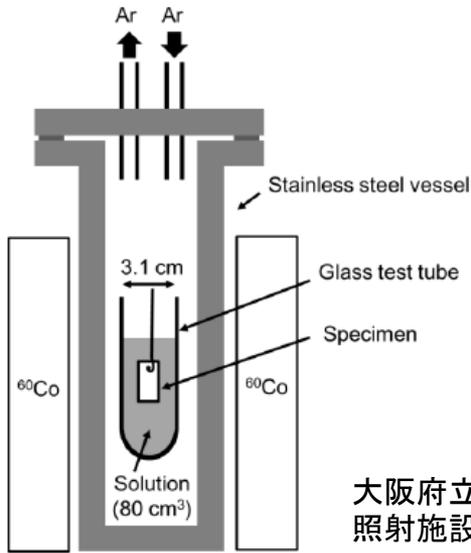
ハロゲン化物イオンの働き

No.	水のラジオリシスにおける化学反応式	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



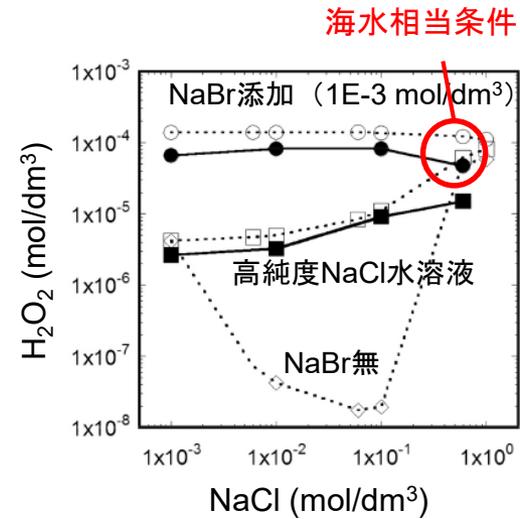
- OHはラジオリシスにおける唯一のH₂捕捉剤。
- ハロゲン化物イオンは•OH捕捉剤。
•OHの捕捉により、H₂、H₂O₂分解の連鎖反応（式1, 11のサイクル）を阻害。
•OHが十分に捕捉されるとプライマリg値と同等のH₂が発生。
- OHはH₂O₂の発生源にもなるため、H₂O₂生成挙動は複雑。

H₂O₂発生挙動、照射下腐食への海水成分の寄与



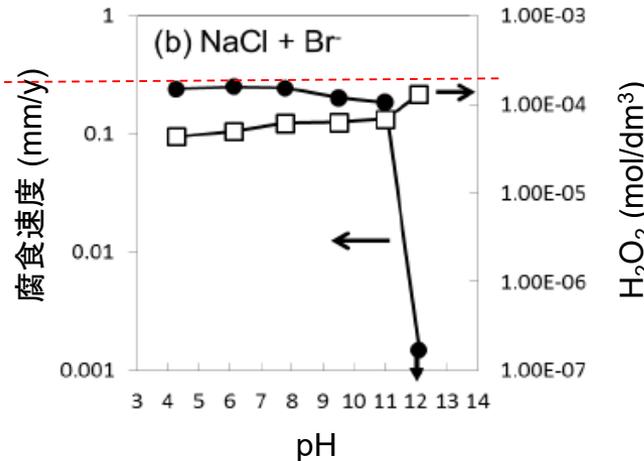
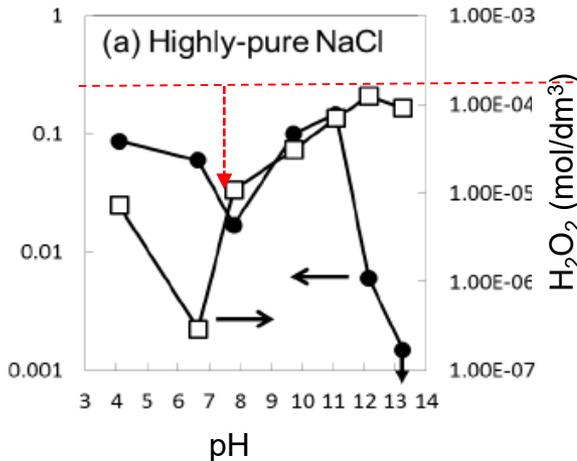
大阪府立大のガンマ線
照射施設を使用

9 kGy/hで
70h照射



黒塗：実験結果
白抜：計算結果

NaCl、NaBr混合水溶液のラジオリス実験
(試験片なしの場合の結果)

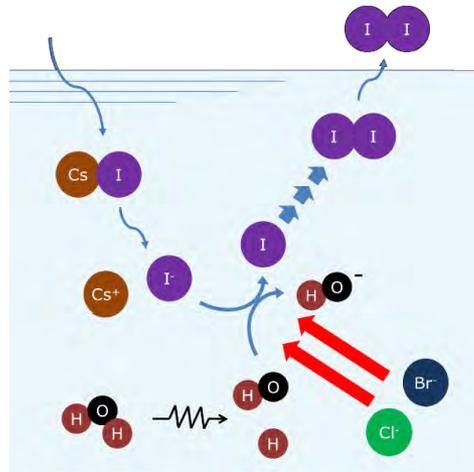


- Br⁻添加によりH₂O₂発生が促進
- pH11以下では、Br⁻添加時の腐食速度はBr⁻無添加時より有意に増加

ガンマ線照射下での炭素鋼の腐食速度
及び照射後H₂O₂濃度 ([Cl⁻] = 1 × 10⁻³ mol/dm³)

ヨウ素挙動への海水注入影響評価

- 原子力事故時のヨウ素 (I⁻) 挙動への海水注入の影響を検討。
- 既存のI⁻、Br⁻、Cl⁻の反応データセットに加え、I⁻、Br⁻、Cl⁻及びこれらのラジカル同士の酸化還元反応も追加。

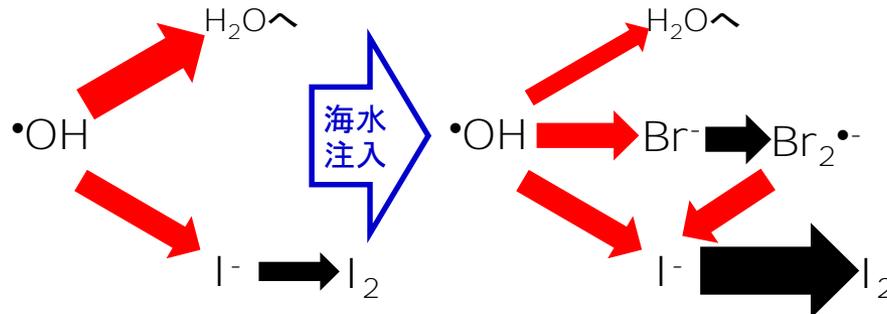
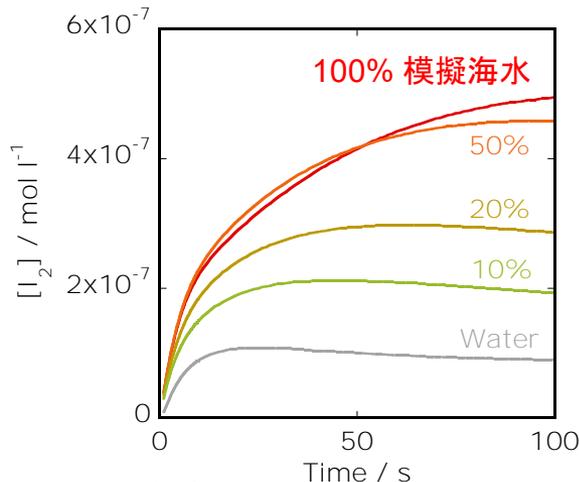


予想

- 還元力の差 (I⁻ > Br⁻ > Cl⁻) から、海水成分の添加によるI₂発生量の変化は小さい?
- または、海水成分が少量の $\cdot\text{OH}$ を捕捉することで、I₂発生量は減少?

計算結果

- 海水成分の添加によりI₂発生量が増加。
- 各成分のラジオリシスへの寄与を調べ、I₂発生量増加は以下のプロセスに依ることを確認。
 - I⁻のみの場合にはH₂Oに再結合する $\cdot\text{OH}$ が、海水注入時にはBr⁻との反応により消費される。
 - Br⁻と $\cdot\text{OH}$ との反応中間体であるBr₂ \cdot^- がI⁻を酸化。



海水注入がヨウ素挙動に大きな影響を与える可能性を示唆

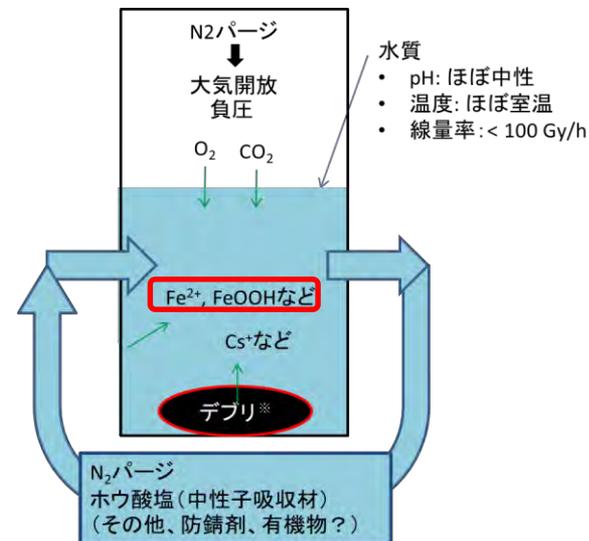
I⁻水溶液 ([I⁻] = 1 × 10⁻⁵ mol/dm³) のラジオリシスによるI₂発生への海水成分の影響

鉄分のラジオリシスへの影響 1Fの腐食への課題

長期(数十年)の1Fの廃炉作業における課題

- 建屋内の格納容器等構造物の性能(強度や核種の閉じ込め)維持が必要。→ 腐食対策が重要。
- 作業の長期化や作業内容の進展による水質変化の可能性。

➡ 滞留水に流入・溶出する可能性のある不純物の影響を考慮する必要がある。

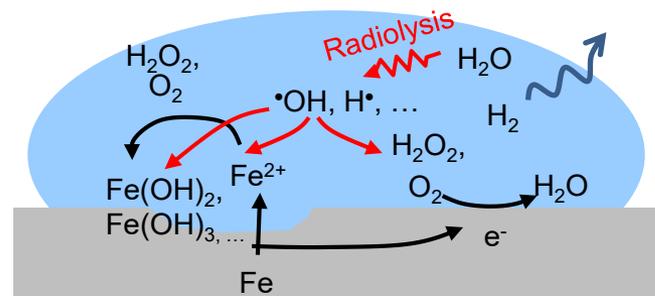


滞留水に流入・溶出する可能性のある不純物

実施内容

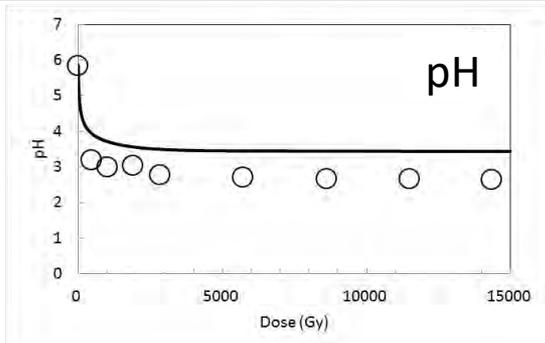
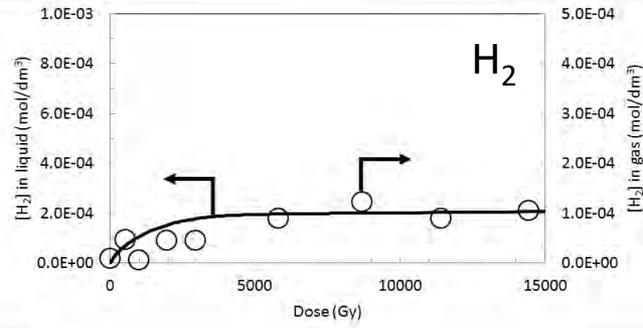
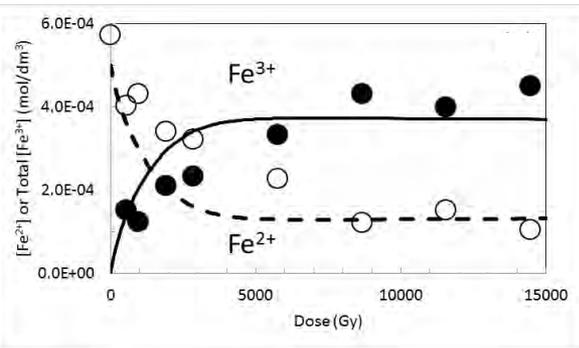
- 様々な不純物存在下でのラジオリシス反応モデルを確立し、ラジオリシス計算環境を整備する。

- 材料から溶出する鉄分に着目し、鉄分を含む水溶液のラジオリシスの現象の評価
- 鉄分と残留塩分が混在した環境を想定したラジオリシス評価

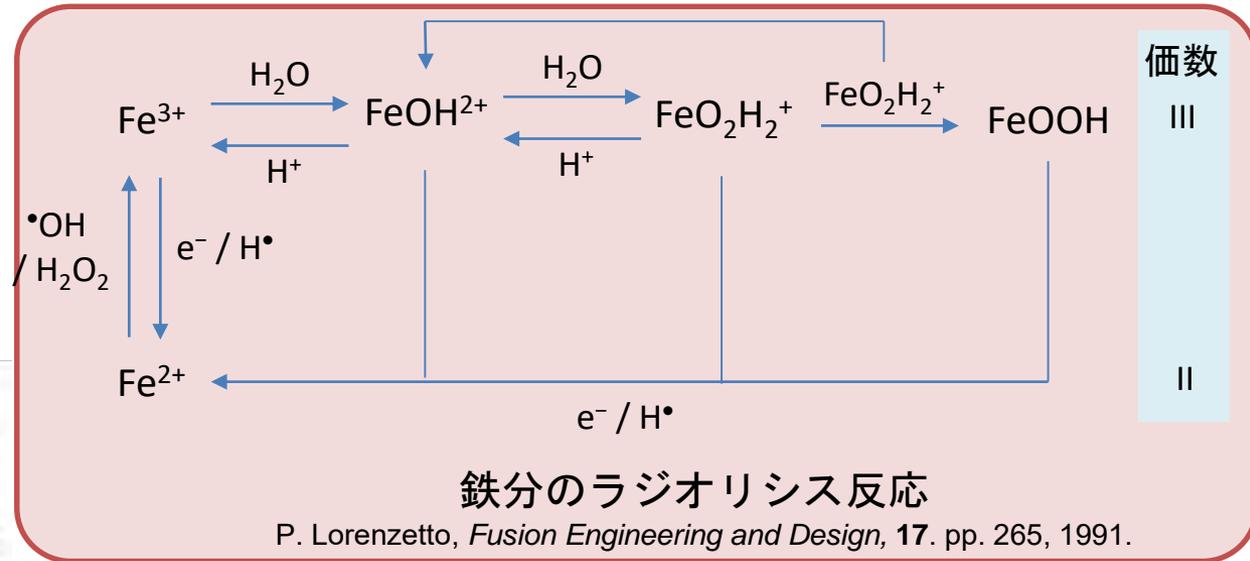


鉄鋼材料の腐食とラジオリシスの寄与

鉄分の系の確認



0.5 mM FeSO₄水溶液のラジオリシス実験結果※の再現計算



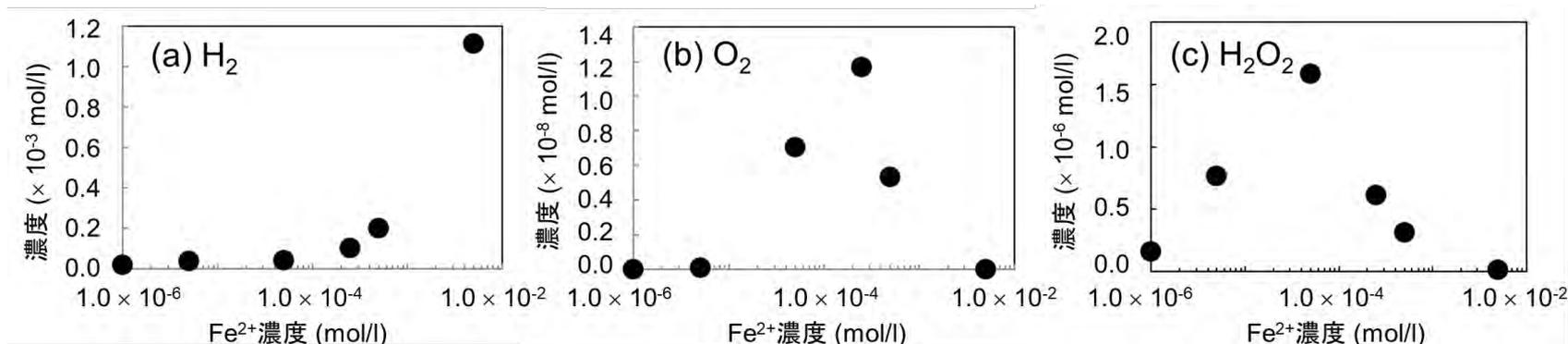
- 腐食の進行（酸化鉄の生成）に伴うFe²⁺等の濃度の増加を想定し、Fe²⁺水溶液のラジオリシスモデルを構築し、計算を実施
 - Fe²⁺を含むラジオリシスでは、Fe²⁺が•OHによる酸化を受け、Fe³⁺を生成
 - Fe³⁺とH₂Oの反応により、H⁺が発生し、pHが低下



鉄イオン存在下のラジオリシス現象をよく再現

※ Sutherland, Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (2017).

Fe²⁺存在下のラジオリシスによる水分解生成物の発生挙動

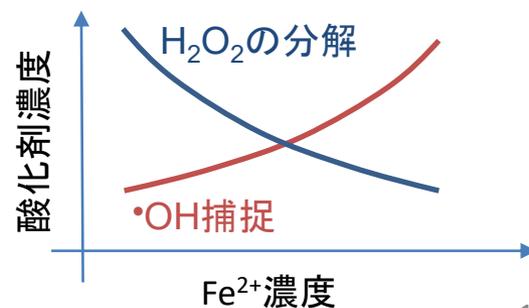


FeSO₄水溶液のラジオリシスによる10 kGy照射後の水分解生成物濃度 (線量率: 100 Gy/h)

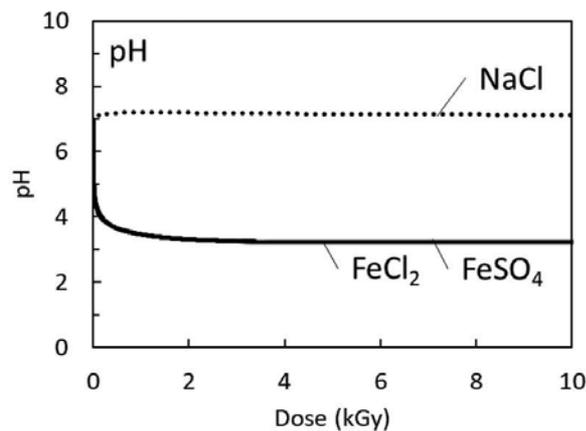
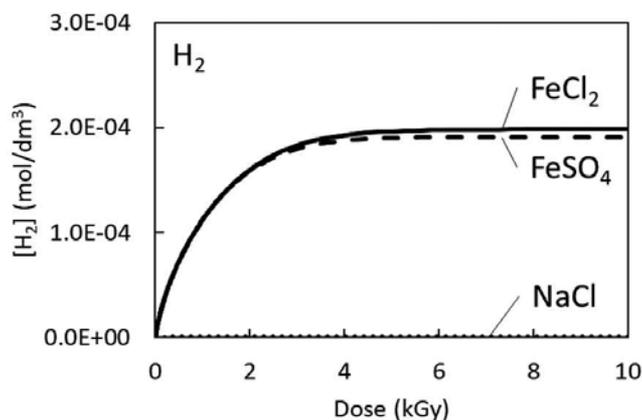
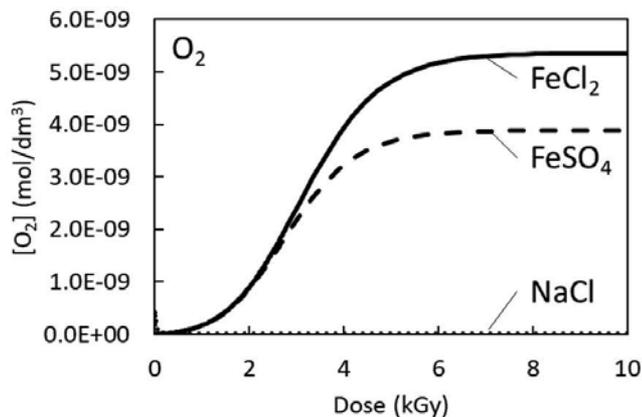
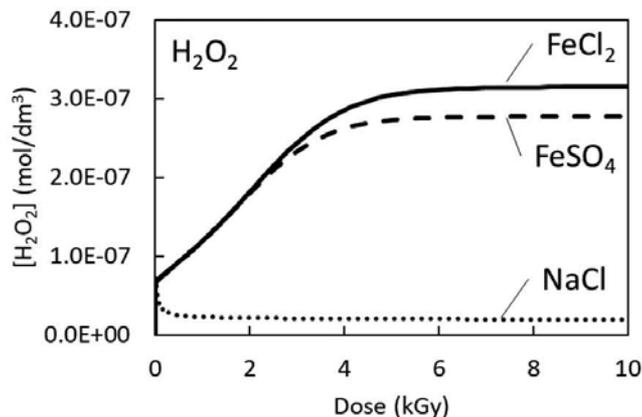
- Fe²⁺による[•]OH捕捉作用により、水分解生成物は増加
- H₂は単調増加となるが、O₂やH₂O₂はFe²⁺濃度1 × 10⁻⁴ mol/dm³あたりから抑制

➡ Fe²⁺とH₂O₂の反応の寄与が大きくなるためと推察

Fe²⁺が高濃度になると、H₂O₂発生量は抑制される傾向



Fe²⁺、Cl⁻共存下の放射線分解挙動



イオン	濃度 (mol/dm ³)
Fe ²⁺	5 × 10 ⁻⁴
Na ⁺	1 × 10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	5 × 10 ⁻⁴
Cl ⁻	1 × 10 ⁻³

※ NaCl 1 × 10⁻³ mol/dm³ : 500倍希釈海水相当

Fe²⁺、Cl⁻を含む水溶液のラジオリシスによる10 kGy照射下での水分解生成物濃度 (線量率: 100 Gy/h)

- pH低下に伴いCl⁻の反応性が増大
- 実環境においてpH低下の可能性は低く、Fe²⁺に対する希釈Cl⁻のラジオリシスへの寄与は小さいと考えられる。

まとめ

- 水の放射線分解(ラジオリシス)による H_2 、 H_2O_2 、 O_2 の発生抑制は、冷却水や1F滞留水の水質管理上重要
- 特に滞留水において、不純物・添加物はラジオリシスの反応プロセスに影響を与え、水分解生成物の収量変化に寄与
 - 海水成分のうち Br^- の照射下での反応性が高く、 H_2 発生、腐食、ヨウ素挙動への影響を確認
 - 1F滞留水の長期的な腐食への影響に関して鉄分に着目したラジオリシス評価を実施し、 H_2O_2 生成への鉄分の影響は小さいこと等を確認

今後の研究計画

- 今後の1F滞留水の環境の変化を想定し、複雑なラジオリシス環境・腐食環境の評価に関する研究
- 軽水炉の炉内腐食環境を評価する技術の高度化に関する研究