

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

Water chemistry control regarding the fuel debris retrieval at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station

(4) デブリ性状把握と放射線分解挙動評価

(4) Characterization of the fuel debris and its interaction with water radiolysis

*永石 隆二¹¹ 日本原子力研究開発機構

1. はじめに

福島第1原発(1F)では事故後、炉心への海水の投入に端を発して、放射性汚染水の処理によって水から放射性物質や塩分の除去が進められ、原子炉建屋～処理装置間に循環冷却システムが構築された。この中において水化学の分野¹⁾では、比較的「キレイ」な水を扱ってきた事故以前とは異なって、海水塩分が溶存したり、破碎した不溶な構造物等が混入した、複雑かつ複合的な条件(図1)下における炉心等の構造物の腐食挙動や汚染水処理等での水素発生²⁾に関する研究開発が事故以降、廃止措置に向けた中長期ロードマップに従って進められてきた。現在では、数年後に迫った取り出しやその後の保管を想定して、上記システムの冷却水の汚染源にもなっている(燃料)デブリに注目が集まっている。

デブリに関しては、これまで現状把握としての炉心の高温度融からの事故進展(インベントリ・被爆計算)³⁾、並びに燃料と構造物の混合物としての性状把握(固体論)の観点から研究が盛んに進められてきたが、現在では、長期的には形状・組成変化、溶出等が起こる可能性があるとして、その経年変化に関する研究も進められつつある。

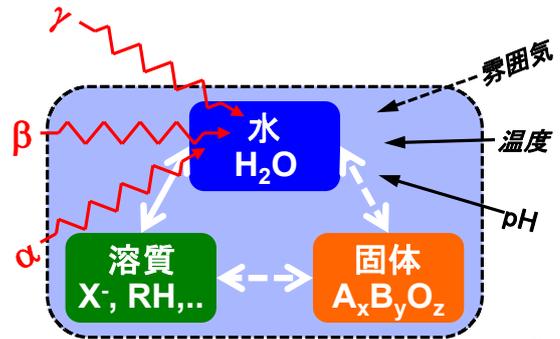
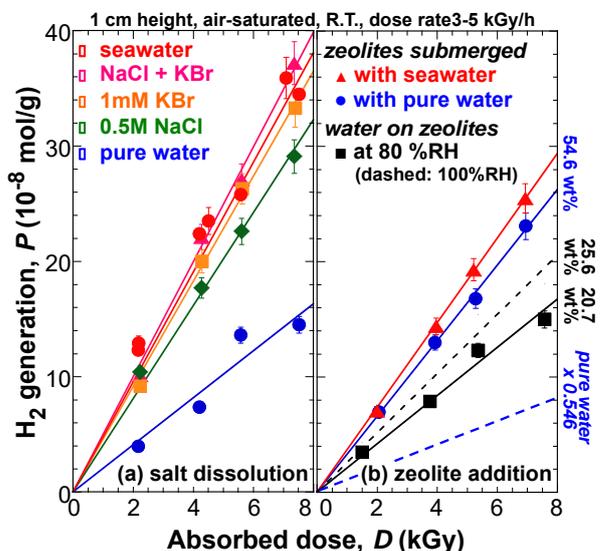
本講演では、水素発生やメカニズムの詳細も含めて、海水塩分の溶解、並びにゼオライト等固体材料の共存した条件下での水の放射線分解挙動に関するこれまでの研究成果(進展)を紹介するとともに、放射線源であるデブリ存在下での水の分解やそれに伴い起こるデブリの溶出等、デブリを取り巻く放射線効果について考察する。

2. 放射線効果に関する考察

2-1. 水の放射線分解について

これまでの汚染水処理に関する研究²⁾として、核分裂生成物(FP)のCs-137やSr-90から放出される飛程の長い低LET(線エネルギー付与)⁴⁾のβ線やγ線に限って、研究の対象(廃吸着塔、廃棄物等)に特徴的な核種からの放射線による水の分解について論じてきた。ここで、廃棄物等の長期保管方策(水素安全高度化)の観点から、水の分解生成物である水素分子(H₂)の発生に注目して、水に溶存する海水塩分の影響、及び吸着処理で水と共存するゼオライト等の固体吸着材の影響等についてそれぞれ研究を進めて、それらの影響の詳細を明らかにしてきた。典型的な結果として、図2に水の分解によるH₂発生への海水塩分の溶存(a)とゼオライトの共存(b)の影響を示す。

海水には濃度の異なる2種類のハロゲン化物イオン(X: 0.5 mol/L Cl⁻, 1 mmol/L Br⁻)が溶存しており、これらが異なる時間領域(ステージ)において同じ分解生成物の水酸化ラジカル(•OH)を段階的に捕捉することで、H₂が水溶液中の酸化(•OH+H₂→H₂O+•H)を逃れるため、結果としてXを溶存しない純水に比べて発生量(収量(G値))は図中の直線の傾きが大きくなる(間接作用)。また、この捕捉に伴って、•OH同士が対で生成する過酸化水素(H₂O₂)は減少する。従って、H₂発生(a)の傾きが(純水) < (NaCl) < (KBr) < (NaCl+KBr) ~ (海水)の順に増加するのに対して、H₂O₂生成^{2b)}はその順(NaClとKBrは逆)で減少している(空気飽和系)。

図1 研究対象となる反応系(複雑系放射線分解)²⁾図2 水素発生への海水塩分(a)と固体共存(b)の影響²⁾* Ryuji Nagaishi¹¹ Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

ここで、Brと違って、Clの $\cdot\text{OH}$ 捕捉が進行するにはプロトン (H^+) が必要 ($\text{H}^+ + \text{XOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{X}$) であるため、中性の海水中では反応は進行しないと考えられるが、照射後 100 ns 未満の時間領域 (スパー (不均一) 反応) に限って進行すること (図3) は、水化学の分野において特筆すべき点である。

一方、水中へのゼオライトの共存 (b)によっても、水分由来の放射線分解に比べて H_2 発生量が大きくなる。ここで、ゼオライト等の吸着材は多孔性粒子であり、吸着材に水を浸すと、細孔内①と粒子間②に水は浸入 (存在) する。図(b)によると、吸着材が浸水した状態 (①と②の両方に水が侵入) での H_2 発生 (図中の赤青線) は、その混合物中の水分が吸収した線量 (放射線エネルギー) から内挿した水の分解による成分 (青点線) だけでは説明できないことがわかる。

これは吸着材への水の吸着挙動が外表面 (物理的な付着) と細孔内表面 (化学的な結合) で異なることに起因して、吸着材の固体表面と水の分解生成物との相互作用 (結合, 反応等) が H_2 発生に影響していることを示している²⁾。このような固体共存 (添加) による H_2 発生の促進は他の酸化物等においても同様に確認されている⁹⁾が、固体の表面は形成過程や製造法でも異なるため、対象または用いる固体で促進の程度が異なることには注意が必要である。

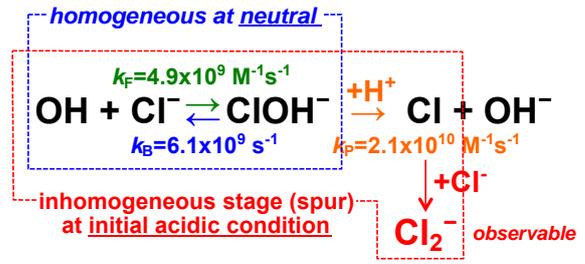


図3 塩化物イオンのスパー反応への関与 (反応パス)⁵⁾

2-2. デブリを取り巻く照射環境について

冷却水喪失後、燃料は高温溶融により被覆管、集合体 (チャンネルボックス, 水ロッド, 上下ノズル等), 炉心 (シユラウド, 上部格子板, 炉心支持板等) 等の構造材の溶融物と混合して、その一部または全部がデブリとなり付着あるいは堆積しているものと考えられる。ここで、汚染水の係わる上記研究等とは異なり、デブリは飛程の長い β 線や γ 線を放出する FP だけでなく飛程の短い α 線を放出するアクチノイドも含むため、デブリを取り巻く環境を、主にこれら放射線の種類 (線種) に依存した範囲及び効率で影響を与える、複合的な照射場として捉える必要がある。

1F 事故時の 1 号機を例に、集合体の分割なし (炉心平均), 集合体だけの構造材混合, 揮発性 FP (希ガス, 高揮発性元素, 中揮発性元素) 放出なしの基本的条件の燃焼計算で取得したインベントリデータから求めた崩壊熱の結果を図4に示す⁷⁾。

ここで、図(a)によると、事故後 10 年間 (デブリ取り出し前) は上記研究と同様に、低 LET の β 線や γ 線によってデブリの周囲に存在する水の分解が支配的であり、10 年以降 (デブリ取り出し後) は高 LET の α 線の影響を無視できなくなって、デブリ表面の付着・吸着物 (水分等) の分解及びデブリ内部の照射損傷が顕著になることがわかる。また、図(b)の各線種の平均エネルギーの結果によると、 α 線はアクチノイドから一般的に放出されるもの (4-6 MeV) に比べて、飛程が 1/3~1/2 と短くなると見積もられ、 γ 線は水中では主に Compton 散乱 (散乱電子がエネルギー付与) を起こすことがわかる。

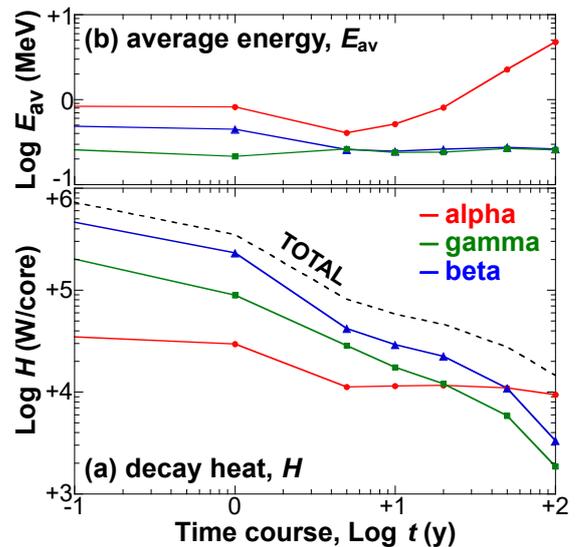


図4 1F1 事故後の複合放射線 ($\alpha\beta\gamma$) の崩壊熱⁷⁾
(炉心平均・集合体構造物混合・FP 放出なし)

参考文献

- [1] 永石隆二, VII. 原子力と放射化学「120 水化学 (Water chemistry)」, 放射化学の事典, 朝倉書店 (2015).
- [2] 永石隆二, 技術トピックス「水の放射線分解による水素発生」, 2012 年度夏期セミナー, 原子力学会 核燃料・材料・水化学部会 (2012); 「(6) 放射線分解による使用済燃料からの水素発生について」, 破損燃料輸送に係る技術検討会 (第4回), 原子力安全基盤機構 (JNES) (2013); 特集「最新放射線化学」応用編「シビアアクシデント後対策のための水の放射線分解研究の展開」, RADIOISOTOPE, 日本アイソトープ協会 (2017). [to be published] 他.
- [3] K. Nishihara, H. Iwamoto, K. Suyama, "Estimation of fuel compositions in Fukushima-Daiichi Nuclear Power Plant", JAEA-Data/Code 2012-018 (2012) [in Japanese]; K. Okumura, K. Kojima, T. Okamoto, H. Hagura, K. Suyama, "Nuclear data for severe accident analysis and decommissioning of nuclear power plant", Proc. of SND 2012 (2012) 他.
- [4] 永石隆二, 「4-2 $\text{e}_{\text{aq}}^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$, H の収量の各種依存性」, 放射線化学のすすめ, 日本放射線化学会, 学会出版センター, 59-60 (2006).
- [5] R. Nagaishi *et al.*, "Consideration of radiolytic behavior in diluted and concentrated systems of seawater for computational simulation of hydrogen generation", NPC 2014, Sapporo, 29 October 2014; 永石隆二, 近藤孝文ら, 「海水及びその濃厚系で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, 2107 (2017).
- [6] R. Yamada *et al.*, "Hydrogen production in the γ -radiolysis of aqueous sulfuric acid solutions containing Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 or ZrO_2 fine particles", *Int. J. Hydrogen Ener.*, **33**, 929-936 (2008); Y. Matsumoto *et al.*, "Hydrogen generation by water radiolysis with immersion of oxidation products of zircaloy-4", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **52**, 1303-1307 (2015).
- [7] 永石隆二, 松村太伊知ら, 「燃料デブリ周囲へのエネルギー付与に関する評価」, 2017 年秋の大会 (本会), 1F07-08 (2017).