

水化学部会セッション

福島第一原子力発電所廃炉への水化学からの取り組み

Efforts from water chemistry to decommission the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station

(2) ラジオリシス解析による放射線環境下での腐食環境評価

(2) Evaluation of corrosion environments under irradiation by water radiolysis calculations

*佐藤 智徳¹¹ 日本原子力研究開発機構

1. 背景と目的

福島第一原子力発電所（以降 1F と記載）の事故において、放射線環境下で発生する水の放射線分解(ラジオリシス)は、腐食環境における影響や、水の分解により発生する水素による安全上の懸念から、重要視されている現象の1つである。1Fの水環境は、海水注入や地下水流入などにより、多種の不純物が混在する環境となっているため、それを考慮したラジオリシス解析が必要となる。そこで、これまで、放射線環境下での炭素鋼の腐食に関するデータベースの構築を進めてきており^{1,2)}、その中で、特に格納容器の腐食環境を想定して、ラジオリシスデータベースの整備を進めてきた。このデータベースは文献調査をベースにまとめられており、2次反応セットとして、水の分解に関する39反応式、Cl⁻に関する48反応式、Br⁻に関する61反応式、SO₄²⁻に関する15反応式、HCO₃⁻、CO₃²⁻に関する28反応式、Feに関する24反応式の計179反応式を紹介している。そこで、本報告では、このデータベースを用いて、腐食環境解析を実施した結果、特に腐食に影響する安定化学種である、過酸化水素(H₂O₂)に関する解析結果を紹介する。また、廃棄物保管容器等においては、水素(H₂)発生が重要な評価対象の1つと考えられるため、あわせてH₂の解析結果も紹介する。

2. ラジオリシス計算基礎式と計算条件

ラジオリシス計算の基礎式を以下に示す。

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

ここで c_i は化学種 i の濃度、 g_i は化学種 i のプライマリー収率(g 値)、 k_{ij} は化学種 i と化学種 j 間の反応速度定数、 D は単位時間当たりの水のエネルギー吸収量である。右辺第一項は、水の分解による直接生成項で、プライマリー生成物以外はゼロとなる。第二項は2次反応による化学種の消失項、第三項は2次反応による生成項である。ラジオリシス解析において、水の吸収線量は10Gy/hと10kGy/hとし、溶存酸素(DO)濃度は8ppmおよび0.1ppmの2条件とした。100mLの気相と5cm²の境界面積で接している30mLの水が照射されている2相系で解析を行った。

3. 解析結果

3-1. 溶存酸素濃度依存性

H₂O₂ および H₂ の初期 DO 濃度依存性の解析結果を図1に示す。照射時間は1000時間、温度は25℃とした。H₂O₂、H₂ともにDO濃度が高くなると濃度が増加する結果となった。とくにH₂O₂の濃度はDOの初期値に比例して濃度が増加した。一方で10kGy/hでのH₂O₂濃度解析結果は10Gy/hの1.7倍となった。これより、H₂O₂の生成において、線量率依存性は、DO濃度依存性比べ影響は小さいことが推測され、放射線環境下での腐食環境として、溶存酸素濃度の制御によりH₂O₂濃度も制御可能であることが推測される。H₂濃度解析結果においても、DO濃度が増加するにつれ、H₂濃度は増加した。これより、腐食対策と実施しているN₂パージによる脱酸素は水素発生対策としても機能していることが推測された。一方で、線量率依存性に関しては、顕著な線量率依存性を示した。

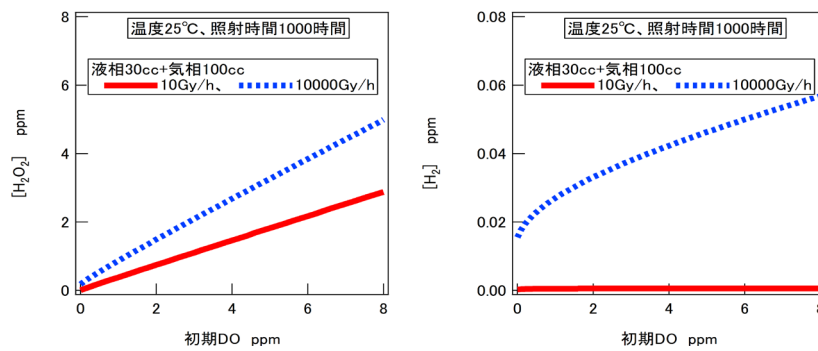


図1 H_2O_2 および H_2 濃度の初期 DO 濃度依存性解析結果 (温度 25°C、照射時間 1000 時間)

3-2. 不純物イオン濃度依存性

データベースにおいて取りまとめた不純物イオン共存下でのラジオリシスに関して、特に海水や地下水に含まれる塩化物イオン(Cl^-)、臭化物イオン(Br^-)、炭酸水素イオン(HCO_3^-)に関して解析を行った。初期酸素濃度は 8ppm および 0.1ppm とし、照射時間は 1000 時間として解析を行った。

Cl^- 濃度を 10^{-6}mol/L から 10^{-1}mol/L まで変化させたときの解析結果を図 2 に示す。 Cl^- 濃度が 10^{-1}mol/L 以下の条件において、顕著な濃度依存性は見られない。これより、 Cl^- 濃度を 10^{-1}mol/L 以下まで低減させれば、ラジオリシスにおいて Cl^- の存在は無視できることが推測される。また溶存酸素濃度を低減させることで H_2O_2 および H_2 濃度が低減することが推測され、 Cl^- 濃度が 10^{-1}mol/L 以下では脱酸素により H_2 は気相濃度で 5%未満となることが推測された。

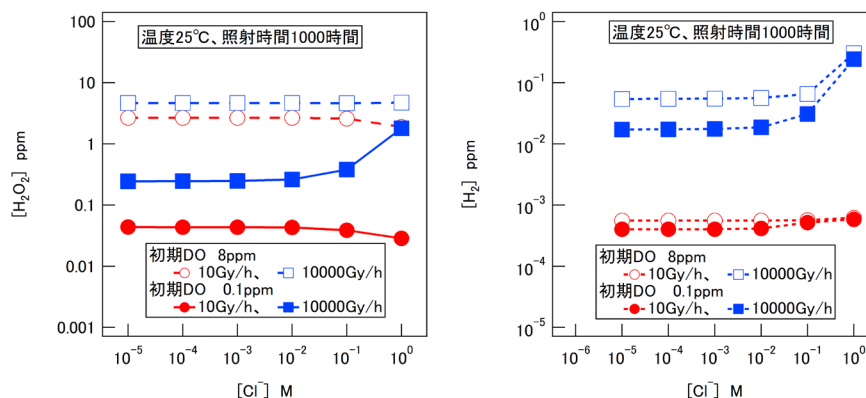


図2 H_2O_2 および H_2 濃度の Cl^- 濃度依存性解析結果 (温度 25°C、照射時間 1000 時間)

Br^- 濃度を 10^{-10}mol/L から 10^{-3}mol/L まで変化させ、濃度依存性を解析した結果を図 3 に示す。10kgy/h の線量率では、 Br^- 濃度が高くなるにつれ、 H_2O_2 および H_2 濃度が増加し、 10^{-4}mol/L 以上では、初期 DO 濃度にかかわらず同程度の H_2O_2 、 H_2 が生成される結果となった。一方、10Gy/h では、顕著な Br^- 濃度依存性は確認されない結果となった。

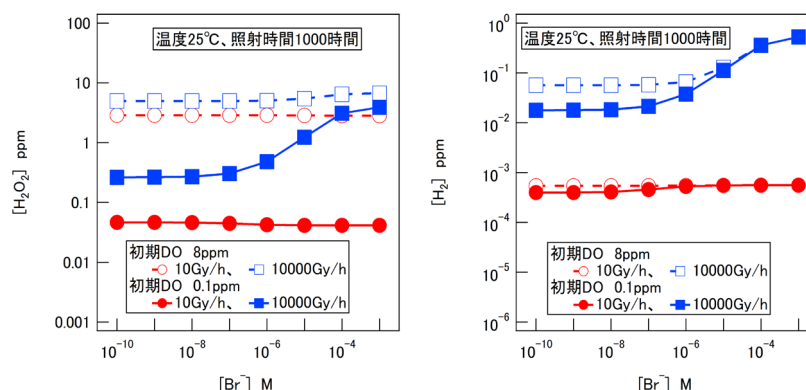


図3 H_2O_2 および H_2 濃度の Br^- 濃度依存性解析結果 (温度 25°C、照射時間 1000 時間)

ラジオリシスにおける HCO_3^- イオンの影響を解析により評価した結果を図 4 に示す。 10^{-3}mol/L 以下の濃度では、 H_2O_2 の生成は脱酸素により低減される結果となった。また、 HCO_3^- 濃度が 10^{-5}mol/L 以下では、 H_2O_2 濃度はほぼ一定になることが推定された。一方で、 H_2 の生成に関しては、 HCO_3^- 濃度とともに増加し、 10^{-3}mol/L では、 DO 濃度、線量率依存性が小さくなる結果となった。

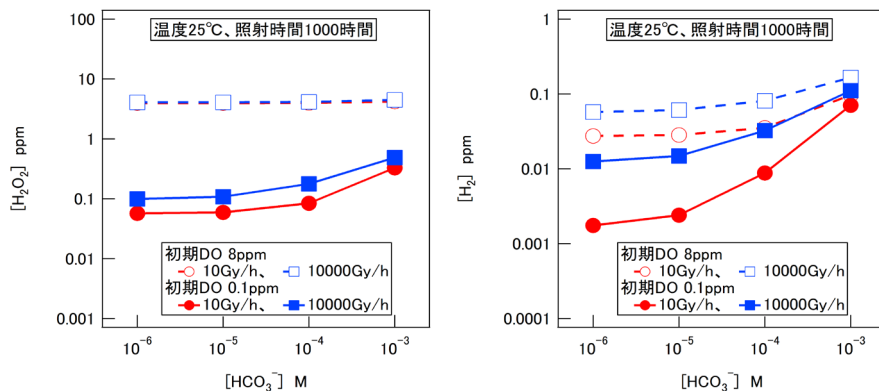


図 4 H_2O_2 および H_2 濃度の HCO_3^- 濃度依存性解析結果 (温度 25°C、照射時間 1000 時間)

4. 結言

放射線環境下での腐食データベースより、ラジオリシスデータベースを用いて照射環境下での腐食環境解析を実施した。DO 濃度が H_2O_2 生成の支配因子の 1 つであり、これを制御することで放射線環境下での H_2O_2 濃度も制御可能である。また、不純物イオンのラジオリシスへの影響を解析評価した結果、Cl⁻は 10^{-1}mol/L 、Br⁻は 10^{-4}mol/L 、 HCO_3^- は 10^{-3}mol/L 以下まで低減させ、かつ DO 濃度を低減することで腐食環境が緩和できることが推定された。また、 H_2 発生においても、 H_2O_2 と同様に DO 濃度の低減および不純物イオンの除去が有効であることが推測された。

以上より、今回整備したラジオリシスデータベースは、放射線環境下での腐食環境評価のみならず、水素安全評価等へも貢献が期待される。

本報告は、文部科学省の「平成 31 年度国家課題対応型研究開発推進事業 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 放射線環境下での腐食データベースの構築」にて得られた成果の一部である。

参考文献

- 1) 加治他、第 66 回材料と環境討論会予稿集 A307 (2019)
- 2) 佐藤他、「放射線環境下での腐食データベース」JAEA-Review (2021) (in printing)

*Tomonori Sato¹

¹Japan Atomic Energy Agency