

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360430

研究課題名(和文)原子力水化学のための非均質照射場の超高速反応ダイナミクスの研究

研究課題名(英文)Studies on ultrahigh-speed reaction dynamics in heterogeneous irradiation fields for nuclear water chemistry

研究代表者

永石 隆二(Nagaishi, Ryuji)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・原子力基礎工学研究センター・研究主幹

研究者番号：00354895

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：原子力では炉水をはじめ、容器や構造材の腐食、地層処分での核種移行、再処理での溶媒抽出等は水の放射線分解と密接に関連している(原子力水化学)が、実際の水溶液は他の気体や固体、液体が混ざった懸濁状態(非均質照射場)で、均一な水溶液では説明できない、より複雑な放射線誘起の現象が起きている。

そこで本研究では、非均質照射場の反応ダイナミクスを超高速で捉えるため、新規の反射分光装置・手法の開発を試み、その見通しを得るとともに、表面・電気化学的な測定やパルス・定常照射による放射線分解実験を通して、懸濁溶液の化学状態を明らかにした。併せて、福島第一原子力発電所事故後の水素安全対策に貢献した。

研究成果の概要(英文)：Water radiolysis is closely related to not only chemistry in reactor water, but also corrosion of vessels and structural materials, nuclide migration in geological disposal and solvent extraction in spent fuel reprocessing (nuclear water chemistry), where their real solutions are suspensions of aqueous solutions mixed with another phases of gases, solids and liquids (heterogeneous irradiation fields). The radiation-induced phenomena in the heterogeneous fields are so complicated and cannot be explained only by those in homogeneous aqueous solutions.

In order to observe ultrahigh-speed reaction dynamics in such heterogeneous irradiation fields, optical systems of reflectance spectroscopy were newly introduced to ns-pulse radiolysis system with electron LINAC, and then provided the prospects for the observation. The chemical states of aqueous suspensions were also clarified through surface/electrochemical measurements and radiolysis experiments with pulsed/steady-state irradiations.

研究分野：放射線化学・光化学・溶液化学・f元素化学

キーワード：原子力水化学 非均質照射場 懸濁溶液 パルスラジオリシス法 過渡反射分光 放射線分解 放射線誘起反応 化学状態

1. 研究開始当初の背景

(1) 原子力では炉水をはじめ、容器や構造材の腐食、地層処分での核種移行、再処理での溶媒抽出等は水の放射線分解と密接に関係している(原子力水化学)が、実際の水溶液は他の気体や固体、液体が混ざった懸濁状態(非均質照射場)で、均一な水溶液では説明できない、より複雑な放射線誘起の現象が起きている。このような非均質照射場で分解活性種の反応、二成分間の相互作用等を直接追跡できれば、上記の原子力水化学の照射場の高精度シミュレーションや制御・処理技術の高度化が実現できる。

(2) 近年、放射線研究分野では、量子ビームの極短パルス化、重粒子化が進む中で、測定・観測手法は透過吸光度法に限定されているが、新たな分光法が導入されれば、検出が困難であった生成物やラジカルを追跡することが可能となり、他の研究分野にも量子ビーム利用への道を拓くと期待できる。

2. 研究の目的

(1) 新規の分光装置・手法の開発: 非均質照射場の反応ダイナミクスの超高速測定を可能とするために、積分球等を用いた拡散反射分光法をもとにした分光装置を新たに開発し、これを極短パルス量子ビーム照射装置に組み込んで動作を確認するとともに、パルス照射によって懸濁状態の試料中に発生した分解活性種等を、高い時間分解能で測定する。

(2) 懸濁溶液の化学状態等の各種測定: 試料中の懸濁成分(分散質)の表面構造(粒径、比表面積等)を表面化学的手法で測定するとともに、試料中の酸化還元状態(ゼータ電位、pH、ORP等)及び溶存種の酸化還元(電位)を電気化学的手法で測定する。さらに、均一系と異なる非均質系で生じる放射線誘起の現象を把握するために、Co-60ガンマ線等の定常照射による(最終)生成物分析を行う。

3. 研究の方法

(1) 電子線パルス照射(パルスラジオリシス、過渡分光測定): 試料中に活性種を誘起するために、大阪大学産業科学研究所の量子ビーム科学研究施設に設置されたL-band線形加速器(LINAC)からのエネルギー28 MeV、パルス幅 8 ns の電子線パルスを試料に照射した。このパルスに同期した参照光(Xeフラッシュランプ)を、反射分光アタッチメントを経て、試料に照射した。照射後、試料からの正反射光並びに拡散反射光を集光し、分光器で分光した後、フォトダイオードによって検出した(今回の反射分光の場合)。

(2) ガンマ線定常照射(ガンマラジオリシス、

生成物分析): 試料をガラスバイアル(5-25 cm)に入れ、セプタム付きキャップで封入し、ガンマセル(原子力機構 原子力科学研究所)またはガンマ線照射施設(原子力機構 高崎量子応用研究所)の照射室に設置して、Co-60ガンマ線(平均エネルギー1.25 MeV、線量率0.5-10 kGy/h)を照射した。照射後、バイアルの気相(ヘッドスペース)から気体を一定量採取し、これをガスクロマトグラフ(GC)に注入して気相中の水素濃度を分析した。線量測定は、試料と同じ高さをもつ重クロム酸溶液線量計等を用いて照射毎に行った。

(3) 固体材料の表面状態測定: 水溶液等に固体材料を添加した試料は試料中の水分濃度を変えて研究するが、多孔性粒子の場合、粒子間の隙間や粒子中の細孔(サイズ、容積)が固体によって異なるため、あらかじめ固体の表面構造の物性を調べる必要がある。固体の隙間を水で満たす試料には、固体の見かけの密度(タップ法)と真密度(JIS Z 8901)を測定した。また、固体に水分が吸着した試料には、固体への水蒸気吸着挙動(吸脱着等温線)を測定し、特定湿度での水分吸着量、固体の比表面積、細孔容積等を評価した。

(4) 懸濁溶液の化学状態測定: 水に固体材料を添加すると固体表面が帯電し溶液中のpH(酸性度)等が変わるため、ゼータ電位をマイクロ波方式の測定装置(粒径を含む)で、pHをpHメータで測定した。また、水に塩(溶質)が溶解するとゼータ電位だけでなく水溶液の液性も変わるため、水溶液の粘性度(拡散に関係)を粘度計で、屈折率(誘電率に関係)を屈折計で適宜測定した。

4. 研究成果

(1) 分光装置開発1(積分球タイプ): 直径60 mm、検出光用開口部3 mmの積分球、及び固-液の懸濁溶液(水中の酸化粉末を攪拌)を用いて電子線パルスの照射を行った結果、参照光のフラッシュランプの光強度が積分球の開口部では入射時の1000分の1程度になること、電子線パルス出口-積分球-光学セル(懸濁溶液)の並びでは電子線照射で懸濁溶液に発生するチェレンコフ光の強度が参照光の強度に比べて顕著になること等を明らかにした。

(2) 分光装置開発2(凹面鏡タイプ): 直径40 mm、曲率半径100 mm、試料前面までの光路100 mm(設計時、入射・検出角30度)の凹面鏡、及び酸化物の懸濁水試料を用いて電子線パルスの照射を行った結果、凹面鏡の位置やサイズを変えることで試料に生じるチェレンコフ光を反射(検出)光に対して抑制できること、電子線パルスに対する試料セル面の角度を変えることでセル前面の石英板からの正(鏡面)反射光を除去できること、

拡散反射光で試料中の反射・透過分光が可能になったこと等を明らかにした。

(3) 高濃度塩水溶液のパルスラジオリシス 1 (塩濃度依存性): 水の分解生成物の水和電子 (e_{aq}^-) と 1 価銀イオンとの反応を観測した結果、その反応速度定数が塩濃度 0.1 mol/L までは古典的なデバイ-ヒュッケル則に従って低下するが、それ以上の塩濃度ではデバイ-ヒュッケル則に従わず加速度的に低下した。このことは高濃度塩水溶液中の反応を把握/解析するためには、反応物の活量係数と拡散係数の塩濃度依存性をそれぞれ評価する必要のあることを示している。

(4) 高濃度塩水溶液のパルスラジオリシス 2 (海水中): 海水成分のハロゲン化物イオンと水の分解生成物の水酸化ラジカル (OH^\cdot) との反応を観測した結果、塩化物イオン (Cl^-) が 0.1 μs 未満の時間領域 (不均一反応) で、臭化物イオン (Br^-) が 0.1 μs 以上の領域 (均一反応) で主に反応することがわかった。

(5) 固体材料の表面状態測定: 原子力関連の固体材料として、燃料被覆管に使われているジルコイ-4 を、過酷事故を想定した雰囲気中で酸化作成したジルコニアは無孔性で比表面積が小さく、表面上に化学吸着サイトの割合が少ない一方、過酷事故時の汚染水処理の吸着材に使われているゼオライト (CHA、LTA 構造) は多孔性で比表面積が大きく、化学吸着サイトの割合が多かった。

(6) 懸濁溶液の化学状態測定: 上記ジルコニアを純水や海水成分を含む水溶液に浸すと、弱酸性の酸性度を示し、ゼータ電位はほぼゼロに近い負の値を示した。一方、ゼオライトはその種類や比表面積に依存するものの、水溶液は概ね中性からアルカリ性の酸性度を示し、ゼータ電位は負の値を示した。

(7) 固体共存水溶液中での水素発生 1 (固体共存の影響): 上記ジルコニアやゼオライトが共存した水溶液中では、どちらも発生する水素ガスの発生量が共存しない場合に比べて多くなった。ここで、固体への放射線エネルギー付与が水の放射線分解に関与していることが示唆されるが、その関与が純水と海水の場合で異なること (海水成分溶解の影響) 水に接する固体の表面積に依存すること等の結果が得られた。

(8) 固体共存水溶液中での水素発生 2 (ゼオライト): ゼオライト充填層の水蒸気吸着測定等で充填層内の粒子間と細孔内の空隙を調べた結果、過酷事故時の汚染水処理の吸着材に使われているゼオライト細孔内には海水成分等のイオンが侵入しないこと、粒子間と細孔内で水の放射線分解の初期過程が異なること等が示唆された。

以上の成果によって、研究開始直前に起きた福島第一原子力発電所事故後の安全対策に貢献するとともに、懸濁試料中の放射線誘起現象解明の鍵となる、拡散反射分光法による超高速反応の直接測定の見通しを得た。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

Tatsuya Ito, Ryuji Nagaiishi, Takaumi Kimura, Seong-Yun Kim, "Study on Radiation Effects on (MOTDGA-TOA)/SiO₂-P Adsorbent for Separation of Platinum Group Metals from High Level Radioactive Waste", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 査読有, 2015
DOI:10.1007/s10967-015-4014-8
Published online: March 12, 2015
<http://link.springer.com/article/10.1007/s10967-015-4014-8>

Yuta Kumagai, Atsushi Kimura, Mitsumasa Taguchi, Ryuji Nagaiishi, Takaumi Kimura, "Hydrogen Production in Radiolysis of the Mixture of Mordenite and Seawater", Journal of Nuclear Science and Technology, 査読有, Vol. 50, Issue 2, 2013, 130-138
DOI: 10.1080/00223131.2013.757453

Tatsuya Ito, Seong-Yun Kim, Yuanlai Xu, Keitaro Hitomi, Keizo Ishii, Ryuji Nagaiishi, Takaumi Kimura, "Adsorption Behaviors of Platinum Group Metals in Simulated High Level Liquid Waste using Macroporous (MOTDGA-TOA)/SiO₂-P Silica-based Absorbent", Separation Science and Technology, 査読有, Vol. 48, 2013, 2616-2625
DOI: 10.1080/01496395.2013.807290

熊谷 友多, 永石 隆二, 木村 敦, 田口 光正, 西原 健司, 山岸 功, 小川 徹, 速報福島第一原子力発電所事故関連論文「放射性汚染水処理に関わるゼオライト系吸着剤と海水との混合物からの水素発生量の測定と評価」, 日本原子力学会和文論文誌, 査読有, Vol. 10, No. 4, 2011, 235-239
DOI: 10.3327/taesj.J11.021

永石 隆二, 特集記事:放射線化学と原発事故「ゼオライトによる放射性汚染水処理での放射線効果の検討」, 放射線化学, 査読無, 第 92 号, 2011, 15-21
<http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/search/servlet/search?5032216>

[学会発表] (計 12 件)

永石 隆二, 原子力事故で必要とされる基

盤技術 2「水の放射線分解への海水成分や固体材料の影響に関する工学的展望」, 先端放射線化学シンポジウム (SARAC 2015), 東京大学 本郷キャンパス (東京都・文京区), 平成 27 年 3 月 5 日 (招待講演)

Ryuji Nagaishi, Masao Inoue, Ryutaro Hino, Toru Ogawa, “Consideration of Radiolytic Behavior in Diluted and Concentrated Systems of Seawater for Computational Simulation of Hydrogen Generation”, Nuclear Plant Chemistry Conference 2014 (NPC 2014), ロイトン札幌 (北海道・札幌市), October 29, 2014

Ryuji Nagaishi, Keisuke Morita, Isao Yamagishi, Ryutaro Hino, Toru Ogawa, “Revaluation of Hydrogen Generation by Water Radiolysis in SDS Vessels at TMI-2 Accident”, Nuclear Plant Chemistry Conference 2014 (NPC 2014), ロイトン札幌 (北海道・札幌市), October 27, 2014

永石 隆二, 森田 圭介, 山岸 功, 田代 信介, 斉藤 隆一, 「吸着塔に充填した多孔性吸着材からの水素発生量の評価 (3) 廃吸着塔内のエネルギー吸収率と水素発生率の評価」, 原子力学会 2014 年秋の大会, 京都大学 吉田キャンパス (京都府・京都市), 平成 26 年 9 月 8 日

邊志切 琢磨, ドウ テイ マイ ズン, 小川 徹, 永石 隆二, 「金属ジルコニウム酸化物粉末懸濁液の放射線分解」, 原子力学会 2014 年春の年会, 東京都市大学 世田谷キャンパス (東京都・世田谷区), 平成 26 年 3 月 26 日

Ryuji Nagaishi, Yuta Kumagai, Noboru Aoyagi, Isao Yamagishi, Kenji Nishihara, “Studies of Irradiation Effects on Zeolite Wastes after Decontamination of Radioactive Water”, The 4th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2012), Huangshan, China (中国・黄山), November 1, 2012

永石 隆二, 特別セッション: 福島復興対応に係わる活動「ゼオライトによる汚染水処理における水素発生機構について」, 第 7 回高崎量子応用研究シンポジウム、高崎シティギャラリー (群馬県・高崎市), 平成 24 年 10 月 11 日 (招待講演)

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」, 第 2 回軽水炉燃料・材料・水化学夏期セミナー (原子力学会 核燃料・材料・水化学 3 部会共催), ホテル

一畑 (島根県・松江市), 平成 24 年 7 月 12 日 (招待講演)

永石 隆二, 熊谷 友多, 青柳 登, 山岸 功, 西原 健司, 「放射性汚染水処理における放射線効果に関する研究(4) ゼオライト系吸着剤の放射線耐性に関する照射実験」, 日本原子力学会 2012 年春の年会, 福井大学 文京キャンパス (福井県・福井市), 平成 24 年 3 月 19 日

永石 隆二, 熊谷 友多, 西原 健司, 山岸 功, 小川 徹, 「ゼオライトによる放射性汚染水処理における放射線効果の検討」, 第 54 回放射線化学討論会, 大阪大学 産業科学研究所 (大阪府・吹田市), 平成 23 年 9 月 28 日

永石 隆二, 熊谷 友多, 西原 健司, 山岸 功, 小川 徹, 「放射性汚染水処理に関わるゼオライト系吸着剤と海水との混合物からの水素発生(2) 汚染水処理を想定した水素発生量の評価」, 日本原子力学会 2011 年秋の大会, 北九州国際会議場 西日本総合展示場 (福岡県・北九州市), 平成 23 年 9 月 20 日

Yuta Kumagai, Ryuji Nagaishi, Atsushi Kimura, Mitsumasa Taguchi, Kenji Nishihara, Isao Yamagishi, Toru Ogawa, “Hydrogen Production in Radiolysis of the Mixture of Mordenite and Seawater”, 14th International Congress of Radiation Research (ICRR 14), Warsaw, Poland (ポーランド・ワルシャワ), August 30, 2011

[図書](計 1 件)

永石 隆二, 第 分冊 第 3 章 放射線利用・研究炉「3.1.6 原子力工学と放射線効果—再処理および地層処分における放射線効果」, 原子力・量子・核融合事典, 丸善出版, 2014, -106~IV-107

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永石 隆二 (NAGAISHI, Ryuji)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・原子力基礎工学研究センター・研究主幹
研究者番号: 00354895

(2) 研究協力者

近藤 孝文 (KONDO, Takafumi)
長縄 弘親 (NAGANAWA, Hirochika)
熊谷 友多 (KUMAGAI, Yuta)
伊藤 辰也 (ITO, Tatsuya)
邊志切 琢磨 (HESHIKIRI, Takuma)
小川 徹 (OGAWA, Toru)