

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760721

研究課題名(和文)放射線環境下での無機吸着剤による水処理を想定した放射線影響の研究

研究課題名(英文)Radiation effects in processing of radioactive water by inorganic adsorbents

## 研究代表者

熊谷 友多 (Kumagai, Yuta)

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・研究員

研究者番号：70455294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：無機固体の吸着剤としてゼオライトが放射性核種を含む水の除染に用いられる。しかし、放射線環境下での水処理プロセスにおける放射線効果を定量的に評価するためには、固液系での放射線化学反応に関する理解が不十分であった。そこで、水とゼオライトとの混合物中での放射線誘起反応と生成物について研究した。その結果、混合物中ではゼオライトによる付加的な水素生成が生じることを明らかにした。さらに、ゼオライトに吸着した過酸化水素が照射によって分解されることを発見した。これらの効果をゼオライトへのエネルギー付与により誘起される反応として説明し、水とゼオライトとの混合物中での放射線効果の反応モデルを提案した。

研究成果の概要(英文)：Zeolite adsorbents are used for removal of radioactive ions from water because of their high radiation resistance and selective ion-exchange property. However, radiation chemistry in solid/liquid systems is not adequately understood in order to estimate radiation effects in the water treatments by zeolite adsorbents. Hence, reactions and products induced by irradiation of the mixtures of zeolites and water were studied. This study revealed that irradiation of zeolites in water produces hydrogen additional to the hydrogen production by direct radiolysis of water. Moreover, the results of this study showed that accumulation of hydrogen peroxide is inhibited due to decomposition of adsorbed hydrogen peroxide on the zeolites by energy deposition on the zeolites. These effects of zeolites were quantitatively formulated and a reaction model for zeolite/water mixture was proposed by incorporating the zeolite effects into the reaction model of water radiolysis.

研究分野：放射線化学

キーワード：放射線効果 水の放射線分解 固液混合物 ゼオライト 水素 過酸化水素 酸素

## 1. 研究開始当初の背景

放射性物質で汚染された水の処理では、他分野で実績のある水処理技術でも、放射線により水分子が分解され、水素( $H_2$ )、酸素( $O_2$ )、過酸化水素( $H_2O_2$ )が生成されることを想定しなければならない。処理の安全を確保するためには $H_2$ 濃度を制御する必要があり、処理容器等の材料腐食を低減するためには $H_2O_2$ 濃度を制御する必要がある。そのためには、水処理プロセスにおける放射線効果についての定量的な評価が重要となる。

ゼオライトは排水処理では確立された無機固体吸着剤で、金属イオンの吸着に用いられる。さらにセシウムの選択的吸着に優れ、水中の放射性セシウムの吸着に利用できる。そのため、東京電力福島第一原子力発電所事故での汚染水処理にも採用された。しかし、固体材料による吸着処理のように、固液混合状態における放射線効果を定量的に評価する手法は確立されていなかった。ゼオライトのような多孔質材料が水の放射線分解による $H_2$ の発生に影響があることは知られていたが、定量的な理解は得られていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、固体無機材料を用いた水処理における放射線効果を定量的に明らかにし、その評価を可能とすることである。ゼオライトは放射性物質に汚染された水の処理において重要な無機材料であるため、代表的な材料としてゼオライトを選定し、水-ゼオライト混合系の放射線効果を解明する。そのために、放射線による混合物へのエネルギー付与と、放射線誘起反応による生成物との関係を定量的に調べ、固液混合状態の放射線効果を説明するフレームワーク構築を目指した。

## 3. 研究の方法

各種のゼオライトと水溶液との混合物を調製し、 $^{60}Co$ ガンマ線で照射した後、生成物分析を行い、 $H_2$ および $H_2O_2$ 等の生成量を測定した。実験には、モルデナイト型の天然ゼオライト(N-MOR)およびナトリウム置換のA型(NaA)、X型(NaX)、Y型(NaY)およびモルデナイト型(NaMOR)の合成ゼオライトを用いた。ゼオライトの組成はアルカリ融解法により水溶液試料とし、誘導プラズマ発光分光法(ICP-OES)により分析した。また、ゼオライトの吸着水分量を熱重量分析法により測定した。ガンマ線照射実験は原子力機構高崎量子応用研究所の $^{60}Co$ 照射施設にて行った。照射後の生成物分析では気体生成物の分析はガスクロマトグラフィを、水溶性生成物の分析にはイオンクロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィおよび各種発色法による吸収分光法を用いた。

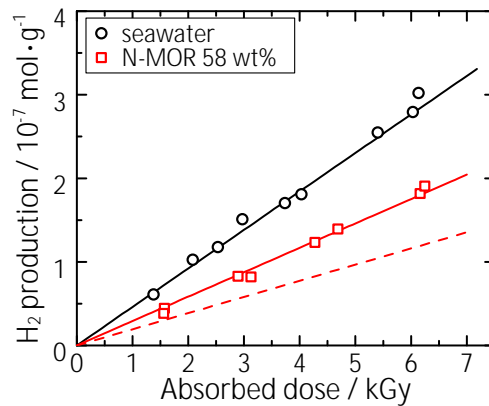


図1 ガンマ線照射による N-MOR と海水との混合物からの水素発生量

## 4. 研究成果

### (1) N-MOR-海水混合物からの $H_2$ 発生

まず、福島第一原子力発電所事故での海水注入を踏まえ、海水を用いた実験を行った。海水とN-MORとの混合物にガンマ線を照射し、 $H_2$ 発生量を調べた。N-MORは国内で産出し、 $Cs$ 吸着能に優れるため、福島第一原子力発電所事故の汚染水処理剤として検討されたゼオライトである。照射実験の結果を図1に示す。混合物(N-MOR 58 wt%)と海水のみの試料とについて、照射による $H_2$ 発生量の測定結果である。この結果から、混合物からの $H_2$ 発生量は海水のみと比べて低いことが分かる。一方で、実験結果の解析から、観測された $H_2$ 発生量は混合物の含水量から想定される発生量より高いことが分かった。図1に、混合物の含水量から想定される $H_2$ 発生量を赤破線で示した。この結果から、N-MORが付加的な $H_2$ 発生を誘起したことが明らかになった。

さらに、 $H_2$ 発生量の固液比に対する依存性を測定し、 $H_2$ 発生量と水およびN-MORの吸収エネルギーとの関係を検討した。その結果、N-MORの吸収エネルギーから一定の収率で付加的な $H_2$ 生成反応が誘起されたと考えられることが明らかとなった。また、その収量( $2.3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ )は、水の放射線分解での $H_2$ 収量( $4.7 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ )の約50%であることが分かった。

### (2) 各種ゼオライト間の比較

次に、付加的な $H_2$ 生成反応のゼオライトの構造・組成に対する依存性を調べるため、各種の合成ゼオライトを用いた照射実験を実施した。NaAとNaXは $SiO_2/Al_2O_3$ 比がそれぞれ2.0および2.4とAl含有率が高いが、構造はLTA型およびFAU型と異なる。NaYはNaXと同じFAU構造であるが、NaYは $SiO_2/Al_2O_3$ 比が5.4とAl含有率が低い。NaMORはMOR型であり、 $SiO_2/Al_2O_3$ 比が18と4種の中で最もAl含有率が低い。各種の混合物試料をガンマ線で照射し、生成物を分

析した。その結果、付加的な H<sub>2</sub> 生成反応が 4 種のゼオライトに共通することが明らかとなった。図 2 に各種ゼオライトと水溶液との混合物からの H<sub>2</sub> 発生量を示す。混合物に含まれるゼオライトの比率が 50 wt%以下の条件では、H<sub>2</sub> 発生量は各種ゼオライトで同程度であり、付加的な H<sub>2</sub> 生成反応により説明することができた。図 2 (a) 中の黒破線は付加的な H<sub>2</sub> 生成反応の収量を  $2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  として評価した H<sub>2</sub> 発生量である。この結果から、付加的な H<sub>2</sub> 生成反応はゼオライト構造を有する無機材料の一般的な特性と考えられる。しかし、ゼオライトの比率が 50 wt%以上では、H<sub>2</sub> 発生量の増加傾向が観測され、特に NaX と NaA でその傾向は顕著であった。図 2 (b) の黒破線も付加的な H<sub>2</sub> 生成反応の収量を  $2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  として評価した H<sub>2</sub> 発生量であるが、実験値よりも低いことが分かる。そのため、付加的な H<sub>2</sub> 生成反応には、各種ゼオライトに共通する反応に加えて、組成や構造に依存する別の反応過程が存在することが示唆される。NaX と NaA との共通点は Al 含有率が高いことであり、ゼオライト骨格中の Al サイトが H<sub>2</sub> 生成反応に関与すると考えられる。

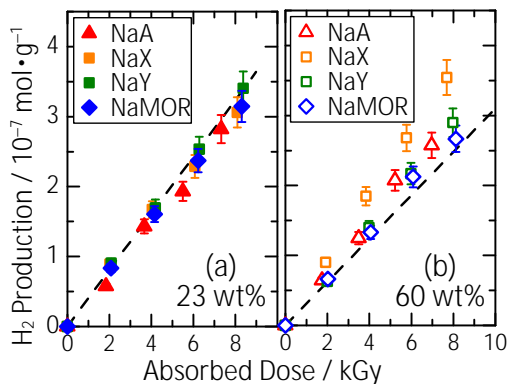


図 2 ガンマ線照射による各種ゼオライト (左: 23 wt%, 右: 60 wt%) と水溶液との混合物からの H<sub>2</sub> 発生量

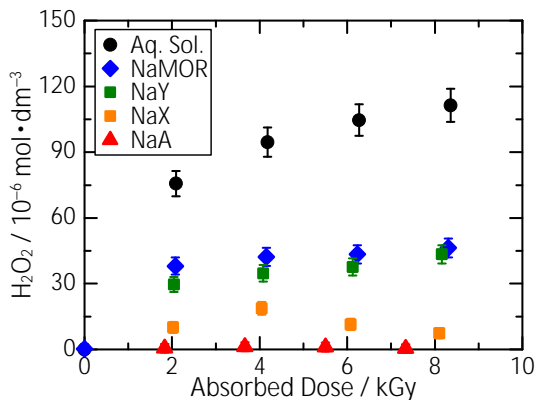


図 3 各種ゼオライト (23 wt%) と水溶液との混合物中でのガンマ線照射による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成

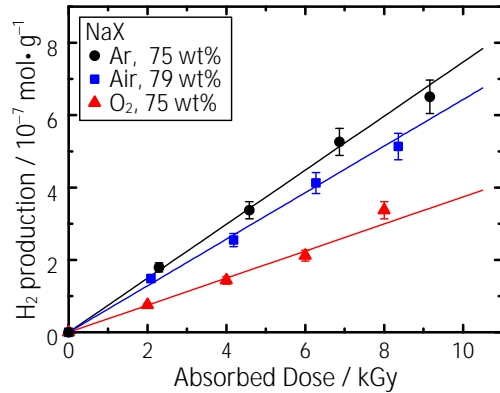


図 4 Ar, 空気, O<sub>2</sub> 飽和雰囲気でのガンマ線照射による H<sub>2</sub> 発生量の比較

また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分析結果から、ゼオライトと水溶液との混合状態では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成濃度が低減されることが観測された。図 3 に各種ゼオライト混合物中での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成挙動を示す。比較のため水溶液のみを照射した結果も示した。この結果から、各種ゼオライトが共通して H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の蓄積を抑制する効果を持つことが明らかになった。また、Al 含有率の高い NaA と NaX で H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 抑制効果が顕著に観測された。この結果からも、ゼオライト混合物中での放射線誘起反応においても骨格中の Al サイトが重要な役割を持つと示唆される。

### (3) H<sub>2</sub> 発生に対する O<sub>2</sub> の効果

ゼオライトによる付加的な H<sub>2</sub> 生成反応の照射条件に対する依存性として、O<sub>2</sub> の効果を調べた。水の放射線分解による H<sub>2</sub> 生成反応過程には中間体としてラジカル種が存在し、O<sub>2</sub> はその中間体ラジカルと高い反応性を持つため、H<sub>2</sub> 生成反応に影響すると考えられる。そこで、各種ゼオライトの比較において高い H<sub>2</sub> 発生量を示した NaX を用いてアルゴン (Ar) 飽和、空気飽和、O<sub>2</sub> 飽和条件で NaX と水溶液との混合物を照射し、H<sub>2</sub> の発生量を比較した。図 4 に Ar、空気、O<sub>2</sub> 雰囲気での NaX 混合物からの H<sub>2</sub> 発生量を示す。H<sub>2</sub> 発生量が Ar、空気、O<sub>2</sub> 雰囲気の順に減少したことが分かる。この O<sub>2</sub> の効果は水溶液の場合と比較して顕著であった。この結果から、ゼオライトによる付加的な H<sub>2</sub> 生成反応は O<sub>2</sub> 濃度の影響を受けて低減されることが明らかになった。

### (4) ゼオライト混合物中の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解反応

ゼオライトによる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 蓄積抑制効果の発現機構を理解するため、照射による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解反応を調べた。実験には NaY を用いて、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を予め添加した混合物中での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の放射線誘起反応を調べた。NaY と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液との混合物をガンマ線照射し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解挙動と O<sub>2</sub> の発生を測定した。実験結果を図 5 に示す。照射により H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度が減少し、O<sub>2</sub> が生成したことが分かる。また、未照射の混合物試料でも H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の減少が観測され、

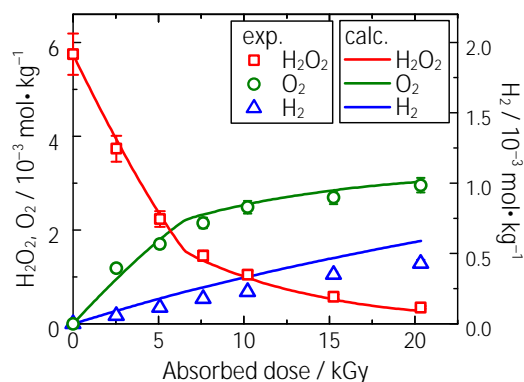


図5 NaY (30 wt%) と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液との混合物のガンマ線照射による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解挙動および H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の生成挙動

NaY による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の吸着が生じたことが分かった。これらの結果から、混合物中では、まず、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の NaY への吸着が生じ、照射により吸着状態の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解と O<sub>2</sub> の生成が誘起されることが明らかになった。

そこで、水の放射線分解の反応モデルに、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の NaY への吸着と吸着した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の放射線分解反応を組み入れて反応解析を行った。反応解析の結果を図5に実線で示す。その結果、一定の収量 ( $1.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ ) で NaY に吸着した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解反応が進行すると考えると実験結果を説明可能であった。これは水の放射線分解モデルにゼオライトの効果を加えて拡張することで、混合物中の放射線効果の評価が可能であること示す成果である。

#### (5) ゼオライト吸着有機物の放射線分解

上記の結果は、ゼオライト骨格へのエネルギー付与が高効率で吸着質の反応を誘起することを示す。この反応を応用すべく、疎水性ゼオライトを用いて有機物を吸着させ、界面での反応により分解する実験を行った。疎水性の H 置換 MOR 型ゼオライトと 2-chlorophenol (2-CIPh) 水溶液との混合物を照射し、生成物を分析した。2-CIPh の分解を塩化物イオンの生成により評価した結果、吸着平衡濃度の水溶液中の約 2 倍の反応収量を観測した。これは、ゼオライトの細孔内を反応場として利用することで、放射線照射により水環境中の有機性環境負荷物質を効率よく分解する可能性を示す結果である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計5件)

Yuta Kumagai, Decomposition of Hydrogen Peroxide by gamma-ray Irradiation in Mixture of Aqueous Solution and Y-type Zeolite., Radiation Physics and Chemistry, 査読有, Vol. 97, 2014, 223-232.

DOI:10.1016/j.radphyschem.2013.12.006

Yuta Kumagai, Atsushi Kimura, Mitsumasa Taguchi, Ryuji Nagaishi, Isao Yamagishi, Takaumi Kimura, Hydrogen production in gamma radiolysis of the mixture of mordenite and seawater., Journal of Nuclear Science and Technology, 査読有, Vol. 50 2013, 130-138.

DOI:10.1080/00223131.2013.757453

Reiji Yamada, Yuta Kumagai, Effect of alumina powder characteristics on H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production yield in gamma-radiolysis of water and 0.4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution., International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, Vol. 37, 2012, 13272-13277.

DOI:10.1016/j.ijhydene.2012.06.062

他2件

#### [学会発表](計11件)

Y. Kumagai, Effect of a high-silica zeolite on degradation of 2-chlorophenol in aqueous solution by  $\gamma$ -ray irradiation., The 5<sup>th</sup> Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Sep. 8-11, 2014, The University of Tokyo (Tokyo).

熊谷友多, ガンマ線照射による水溶液中のゼオライトからの水素発生, 日本原子力学会 2014 年春の年会, 2014 年 3 月 26-28 日, 東京都市大学 (東京).

熊谷友多, 水溶液-ゼオライト混合系での照射による過酸化水素分解挙動の反応解析 1. 過酸化水素のゼオライトへの吸着と放射線分解, 第 56 回放射線化学討論会 2013 年 9 月 27-29 日, 広島大学 (広島).

熊谷友多, 間柄正明, 水-ゼオライト混合物中での過酸化水素の放射線分解モデルの検討, 日本原子力学会 2013 年春の年会, 2013 年 3 月 26-28 日, 近畿大学 (大阪).

Yuta Kumagai, Atsushi Kimura, Reiji Yamada, Ryuji Nagaishi, Mitsumasa Taguchi, Production of Hydrogen and Hydrogen peroxide by gamma-radiolysis of water in the presence of Y-type zeolite, The 4<sup>th</sup> Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Oct. 30- Nov. 3, 2012, Huangshan (China).

他6件

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

熊谷 友多 (KUMAGAI, Yuta)

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・研究員

研究者番号: 70455294