

腐食環境下における水のラジオリシスに及ぼす

塩化物イオン及び他の不純物の影響評価

Effects of Cl^- and other chemicals on water radiolysis in corrosive environment

端 邦樹¹⁾

井上 博之²⁾

Kuniki HATA

Hiroyuki INOUE

¹⁾原子力機構

²⁾大阪府立大

(概要) 微量の塩化物イオン (Cl^-) が水の放射線分解に与える影響を調べるため、希薄 Cl^- 水溶液にガンマ線を照射し、水分解生成物の発生量を測定した。溶液中に第一鉄イオン (Fe^{2+}) が存在すると、 Fe^{2+} の酸化で生じる第二鉄イオン (Fe^{3+}) の加水分解により溶液の酸性化が起こり、 Cl^- のラジオリシスへの影響が大きくなることが示された。

キーワード：塩化物イオン、鉄イオン、ラジオリシス、福島第一原子力発電所事故、汚染水

1. 目的

福島第一原子力発電所 (1F) 事故後、汚染水は継続的に脱塩処理され、現在、 Cl^- 濃度は 100ppm 未満 ($< 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) と低い。 Cl^- は、ラジオリシス由来の酸化剤 (H_2O_2 , O_2) を増加させ、腐食促進に寄与しうるが、低濃度のため、このような作用は無視できると考えられている。一方、汚染水には他の不純物も含まれていると推察される。例えば、流れの滞った部位で材料由来の鉄分増加の可能性が考えられる。混合物溶液のラジオリシスでは溶質間の相乗効果による水分解の促進が起こりうるため、本研究では、鉄イオンや Cl^- が微量に存在する条件でのラジオリシス現象を調べ、ラジオリシスへの鉄イオンと Cl^- の相乗効果が顕在化する可能性について検討する。

2. 実施方法

MgCl_2 , FeCl_2 , FeSO_4 水溶液を 30 mL のガラス製バイアル瓶に 20 mL ずつ入れ、Ar 脱気後に密封し、コバルト 60 照射施設で 1.2 kGy/h のガンマ線を照射した。照射後サンプルの気相部のガスクロマトグラフィにより H_2 発生量を評価した。また、液相の pH を測定するとともに、Ghormley 法により H_2O_2 量を見積もった^[1]。本手法では、照射後水溶液にヨウ化物イオン (I^-) 等を加えて H_2O_2 と I^- を反応させ、生成する I_3^- を吸光度測定により定量評価する。

3. 結果及び考察、今後の展開等

$5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の各水溶液の照射後分析により得られた I_3^- 濃度を図 1 に示す。 MgCl_2 では I_3^- の発生は見られなかったことから、 Cl^- のラジオリシス (H_2O_2 発生) への影響は小さいことが分かる。一方、 Fe^{2+} が存在する FeCl_2 と FeSO_4 では、 I_3^- 濃度が大きくなり、pH 低下 ($6 \rightarrow 3$) と H_2 発生も確認された。pH 低下は、ラジオリシスによる Fe^{2+} の酸化で生じる Fe^{3+} が加水分解すること起因する^[2]。 H_2 発生は、ハロゲン化物イオンに関する既往研究でも見られるように^[3]、 Fe^{2+} の酸化で OH ラジカルが消費され、 H_2 , H_2O_2 分解の連鎖反応が阻害されたためであると推察される (図 2)。そのため、 Fe^{2+} 水溶液の I_3^- の増加は、この連鎖反応の阻害による H_2O_2 発生が原因と考えられる。また、 FeCl_2 と FeSO_4 の比較から、 FeCl_2 のほうが I_3^- 濃度が大きいことが分かる。これは pH 低下により Cl^- と OH ラジカル反応性が高くなり^[3]、連鎖反応がより阻害されたためであると推察される。

Fe^{3+} も強酸化剤であることから、 I_3^- の発生には H_2O_2 だけでなく Fe^{3+} の寄与も懸念される。今後は、鉄イオン存在下で H_2O_2 のみを定量分析する手法を確立し、より正確な酸化剤発生量を評価することで、1F 滞留水の詳細な腐食速度予測に役立てられる知見を整備する。

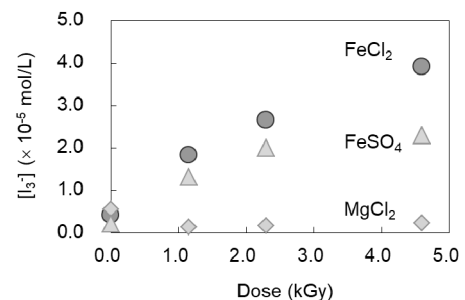


図 1 照射による I_3^- 濃度の変化

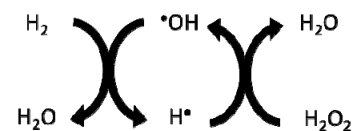


図 2 H_2 , H_2O_2 分解の連鎖

4. 引用(参照)文献

[1] J. A. Ghormley and A. C. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 78, 2934-2939, 1956. [2] T. I. Sutherland, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 695-708, 2017. [3] K. Hata, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 53, 1183-1191, 2016.