

## 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

日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 永石 隆二

Radioactive water has been emitted following incidents at the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station, and needed to be quickly decontaminated by the adsorption and/or the coagulation sedimentation of radioactive nuclides, where hydrogen molecules are produced by water radiolysis. The decontamination process with zeolites as absorbents of radioactive cesium was assumed, the observed yields of hydrogen production were determined in mixtures of seawater and zeolite, and then the production rates were estimated for the safety operation of process before the operation started.

**Keywords:** radioactive water, decontamination, zeolite, seawater, radiolysis, hydrogen production

## 1 はじめに

3月11日に起きた地震(東北地方太平洋沖地震)にともなう大津波の影響で、福島第一原子力発電所(the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station)で全電源喪失、原子炉建屋での水素爆発などが起きた結果、原子炉が損傷して、放射性物質を含む大量の水(stagnant radioactive water)がタービン建屋の地下に溜まった。

ところで、1999年に茨城県の東海村で起きたJCO臨界事故では当時、使用済核燃料の分析に携わる者として自発的に集まった研究者や技術者とともに、事故の翌日から、臨界が起きたウラン溶液の採取後に要請されることを見込んで、短寿命の核分裂生成物(fission product, FP)や核分裂性核種(fissile nuclide)の分析対象核種の

選定ならびに分析作業の準備に着手していた。

しかし今回は、我々も被災して、研究所内外の建物や道路の損壊、実験室の装置や器具の破損を目の当たりにし、長時間の停電や断水にも見舞われ、さらに情報も遮断されたため、すぐに何かができる状況ではなかった。事実、私が福島第一原子力発電所の事故を知ったのは、電源が回復した、地震発生の翌週のことだった。

このような状況下で、インターネットや手元の情報を頼りに原発事故に役立つ活動を模索しているなか、3月下旬に大学、研究所、民間の有志による「放射性物質を含む汚染水処理のための基礎データの取得」<sup>1)</sup>の活動に加わった。この活動では、ゼオライト(沸石)をはじめ、非ゼオライト系無機イオン交換体、活性炭などの固体吸着剤(adsorbent)を用いて、主要なFPであるセシウム、ストロンチウム、ヨウ素の吸着試験が実施されて、吸着に及ぼす海水濃度、吸着剤量/汚染水量の比、吸着時間の影響など、汚染水処理システムの構築に役立つ数多くの基礎データが取得された。

ここで、我々は放射線化学を研究する者として、汚染水処理を安全に運用する観点から、放射性核種(radioactive nuclide)から発生する放射線による水の分解で放出される水素量の評価を進めることとなった(図1)。

当初は、原発事故に関する詳細な情報を入手できず、原子力安全・保安院(NISA)や東京電力(TEPCO)のホームページに掲載された、公開情報をもとに進めた。また、大量の汚染水を迅速かつ早期に処理するために、早急に処理装置を設置して稼働する必要がある。このため、処理装置の設計上および運用上の指針となる評価・実験データを、処理の開始前に得る必要がある。さらに、この段階では、どんな構成や条件で汚染水処理が行われるかは未知であったため、どのような処理方針にも対応できる実験データの取得を念頭においた。

以上の経緯を踏まえて、本記事では、ゼオライトを利用した汚染水処理での放射線効果の検討について、順を追って紹介する。ここで、Co-60  $\gamma$ 線による照射実験や、放射線化学で重要となる水素発生の収量(G値)に関する

Studies on Radiation Effects in Decomtamination of Radioactive Water by using Zeolites as Absorbents for Radioactive Nuclides

Ryuji NAGAISHI (Japan Atomic Energy Agency),  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4,  
TEL: 029-282-5493, FAX: 029-282-5935,  
E-mail: nagaishi.ryuji@jaea.go.jp

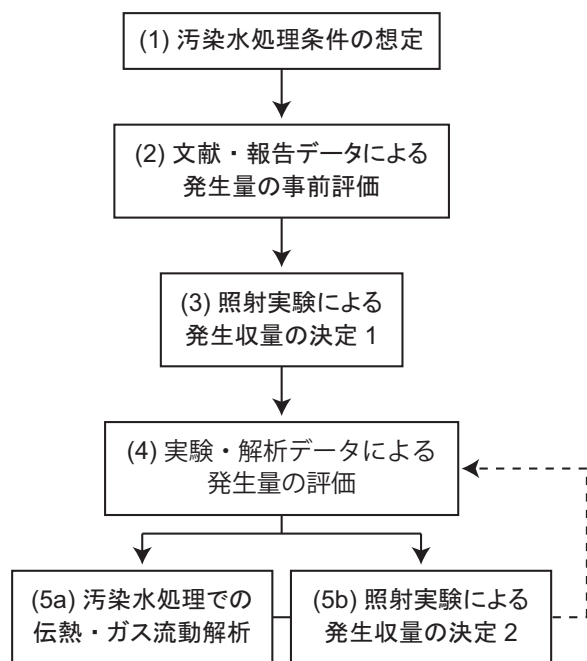


図 1 汚染水処理での水素発生に関する評価スキーム

る詳細については、熊谷らが速報<sup>2)</sup>などで報告しているので、そちらを参考にしていきたい。

## 2 汚染水処理の想定

汚染水は、漏えい直後には原子炉や使用済燃料プールの水であったが、原子炉建屋内の核燃料の冷却が開始された後では海水、ホウ酸、ヒドラジンなどが混入して、冷却作業が進むにつれ、その量も増えていった。放射性核種の組成として表 1 に、2 号機の汚染水の結果（4 月 13 日分析時点の値）<sup>3)</sup> を示す。当初は  $\gamma$  線分析のみであった<sup>4)</sup> ため、 $\beta$  放出核種の Sr-89 や Sr-90（と放射平衡にある Y-90）については、ORIGEN2<sup>5)</sup> などの核的燃焼計算コード（燃料組成や照射履歴が必要）によって燃料中の核種組成を算出して、これと核種の化学的性質に依存する移行率<sup>6)</sup> から、汚染水中の濃度が推定された。

表 1 の結果の特徴としては、Cs-134 の放射能濃度が Cs-137 と同程度であることが挙げられる。また、当初は比放射能が高く 10 日前後の短半減期の核種である I-131 や Ba-140 の影響が顕著であったが、今後は、年オーダーの半減期をもつ Sr-90、Cs-134、Cs-137 がより重要となると言える。さらに、表 1 の汚染水を 50,000 m<sup>3</sup> 処理した場合の放射性セシウム量を試算すると、約 46 kg となる。この量は、スリーマイル島原子力発電所（the Three Mile

表 1 汚染水の核種分析データ<sup>3)</sup>。\*1 上記の核種の娘核種（放射平衡の状態）\*2 娘核種 Ba-137m と放射平衡の状態

核種	半減期	比放射能 (Bq/g)	放射能濃度 (MBq/mL)
Sr-89	50.53 d	$1.1 \times 10^{15}$	0.70
Sr-90	28.79 y	$5.1 \times 10^{12}$	0.14
Y-90 *1	64.10 h	$5.1 \times 10^{12}$	0.14
I-131	8.040 d	$4.6 \times 10^{15}$	2.0
Cs-134	2.062 y	$4.8 \times 10^{13}$	2.6
Cs-137 *2	30.04 y	$3.2 \times 10^{12}$	2.8
Ba-140	12.75 d	$2.7 \times 10^{15}$	0.24
La-140 *1	1.678 d	$2.7 \times 10^{15}$	0.20

Island Unit 2, TMI-2) の冷却水喪失事故 (loss-of-coolant accident, LOCA) で発生して、ゼオライトによって処理された汚染水中の放射性セシウム量（すべてを Cs-137 として最大 4 kg 弱）<sup>7)</sup> と比べて大きく、このことから、今回の原発事故の規模がうかがい知れる。

さて、この汚染水中の放射性核種をゼオライトなどの吸着剤によって処理する訳であるが、3 月末の時点では、どのように処理が行われるかはわからなかったため、処理前の汚染水、汚染水に少量の吸着剤を分散させる処理（バッチ法）またはカラムに吸着剤を充填して汚染水を流通する処理（カラム法）、処理後の廃棄ゼオライトの一時貯蔵のケースを想定して、それぞれのケースで発生する水素量を事前に評価した。

事前に評価するにあたっては、それぞれのケースで吸収される放射線エネルギー量（吸収線量）の評価が必要となるほかに、それらに対応する水素の発生収量（observed yield）が必要となる。この収量は処理前を除いて吸着剤が共存した水溶液に対するものであり、これまで我々<sup>8)</sup> を含めて国内外の研究者が進めてきた研究対象である。ここで、酸化物の粉末/微粒子を用いた研究<sup>9)</sup> がおもに行われてきたが、吸着剤であり複合酸化物のゼオライトを用いた研究<sup>10,11)</sup> も行われている。

これらの報告を踏まえて、汚染水の場合の収量として 0.01  $\mu\text{mol}/\text{J}$ （低 LET 放射線による水の分解の 1 次収量（primary yield）の 1/4 程度）を、汚染水に吸着剤が共存している場合の収量として 0.1  $\mu\text{mol}/\text{J}$ （汚染水のみ 10 倍を想定）を、放射線の線質、汚染水の酸性度（pH）や塩濃度に依存しない、安全サイドに立った保守的な値として与えた。これらの値を与えたことは、気相

に放出された水素の収量が水の放射線分解のスパーク反応後の値として定義される1次収量と必ずしも同じではないことや、単相かつ密閉の純水系と異なり、水素濃度が平衡に達することなく吸収線量の増加とともに直線的に増加するといったことを意味する。

各ケースでのエネルギー吸収量評価の詳細については後述するが、ほとんどが汚染水の場合の吸収線量率を約10 Gy/h、ほとんどが吸着剤の場合の吸収線量率を約1.2 kGy/h（放射性セシウムが400倍濃縮され、70%の $\gamma$ 線と100%の $\beta$ 線が吸収されたと仮定）と見積もり<sup>4)</sup>、各ケースでの水素発生率を評価した。

その結果、処理前またはバッチ処理時では汚染水1 tあたり約0.1 mmol/h ( $= 0.01 \times 10^{-6} \times 10 \times 1000$ )、カラム処理時または処理後では吸着剤1 tあたり約0.12 mol/h ( $= 0.1 \times 10^{-6} \times 1.2 \times 10^3 \times 1000$ )と評価した。

以上のように、3月末時点で水素発生率を事前に評価したが、より具体的に評価するために、汚染水の主成分である海水、および放射性セシウムの吸着剤の候補として考えられたゼオライトを用いて、照射実験を行う必要があったことは言うまでもない。

### 3 水素発生量の測定と評価

#### 3.1 Co-60 $\gamma$ 線照射実験による発生収量の測定<sup>2)</sup>

照射実験は4月上旬から始めたが、汚染水の処理が4月中に始まる可能性も指摘されていたため、実験データの取得を急ぐ必要があった。また、ガスクロマトグラフィー（GC）による水素の分析は一般に1試料につき20分程度の時間を要するため、一度に多くの試料や条件では実験できず、優先順位をつけて行った。

そこで、海水のみ、1 wt% のゼオライトを添加した海水、50 wt% 程度のゼオライトを添加した海水の試料をそれぞれ処理前、バッチ処理時、カラム処理時と処理後のケースに対応させて、それらの試料に対して温度変化、海水希釈、水分量変化などの条件の実験を順に行った。ここで、試薬として使用した海水は大洗海岸で採取したものを入手して、ゼオライトは前述で紹介した活動の吸着試験<sup>1)</sup> で用いたものを入手した。

照射実験で得た結果の一例として、水素発生量の吸収線量依存性を図2に示す。どの水素発生量も吸収線量の増加とともに直線的に増加して、それらの傾きは純水のみ、約50 wt% のゼオライトを添加した海水、1 wt% のゼオライトを添加した海水、海水の順に大きくなった。それらの傾きから直接、水素発生収量 ( $\mu\text{mol/J}$ ) を求めることができ、それぞれ0.01 (純水)、0.035 (50 wt% 添加)、0.049 (1 wt% 添加、海水) となった。海水での収量

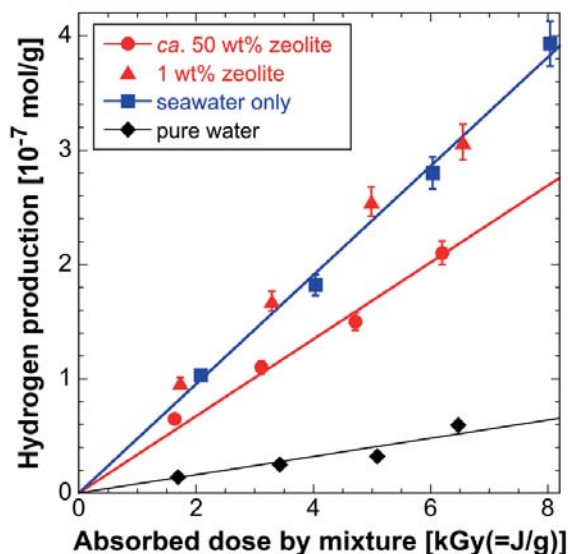


図2 ゼオライト-海水混合系での水素発生<sup>2)</sup>。  
照射条件：空気飽和、室温、線量率1-4 kGy/h

が水の分解の1次収量(0.047)とほぼ同じになったが、このことは、海水には500 mmol/L程度の塩化物イオンのほかに1 mmol/L程度の臭化物イオンが含まれているため、これが水の分解生成物のOHラジカルなどによる水素の酸化反応を効果的に抑制している<sup>12)</sup>ことを示している。このため、海水のみの試料を純水で希釈した実験において、依然として高濃度の塩化物イオンが溶解している条件でも、収量の低下が確認された。また、約50 wt%のゼオライトを添加した海水での収量(0.035)が海水での収量の半分(0.025)よりも大きくなったことは、放射線の水へのエネルギー付与だけでなく、ゼオライトへのエネルギー付与に起因して水の分解が起きていることを示している。ただし、これによって起きる水の分解が効率的でないことから、ゼオライトに付与されたエネルギーの大半は、熱としての蓄積や構造材の損傷に費やされるものと考えられる。

以上の結果を汚染水処理にあてはめて考察すると、汚染水中では、水素濃度が平衡に達することや、水素発生収量が液の深さとともに低下すること<sup>13)</sup>は見込めない。また、密閉系の場合、ガス発生にともなう内圧上昇で気相中に放出された水素が液相に再溶解したとしても、発生した水素量が液相中の酸化反応で減少することは期待できない。つまり、密閉系を開放すると、液相中の水素が気相に再放出することになる。これらのことは核燃料の冷却水として海水を使ったことに起因しており、

TMI-2 事故<sup>7)</sup>では考慮する必要のなかったことである。ただし、いずれの場合でも、水素発生収量が水の分解の1次収量を上回らないことがわかった。

### 3.2 処理前とバッチ処理時の発生率の評価

汚染水中に吸収される放射線エネルギー量を評価するには、まず、汚染水に含まれる放射性核種から発生する崩壊熱 (decay heat) を求める必要がある。放射性核種ごとの崩壊熱は ORIGEN2 用のライブラリである崩壊データ<sup>14)</sup>に「ニュートリノを含まない回収可能な平均放出エネルギー  $Q_{REC}$  (MeV)」として与えられている。また、これは、1壊変あたりに核種から放出される  $\beta$  線と  $\gamma$  線のエネルギー (MeV/Bq) の和と考えることができるため、 $Q_{REC}$  からすべての  $\gamma$  線のエネルギーの和を差し引く、あるいは、 $Q_{REC}$  からすべての  $\beta$  線の平均エネルギーの和を差し引くことで、それぞれを分離した。

ここで、 $\beta$  線の最大エネルギー  $E_{max}$  と平均エネルギー  $E_{avg}$  との関係は、崩壊データに記載のデータをプロットすることで得られる (図3)。一般的に「 $E_{avg}$  は  $E_{max}$  の  $1/3$ 」と言われているが、これは  $E_{max} = 1$  MeV 付近では成り立つが、 $E_{max} > 1$  MeV になると  $E_{avg}$  が  $E_{max}$  の  $1/3$  よりも大きくなり、 $E_{max} = 5$  MeV では  $E_{avg}$  が  $E_{max}$  のほぼ  $1/2$  になることがわかる。

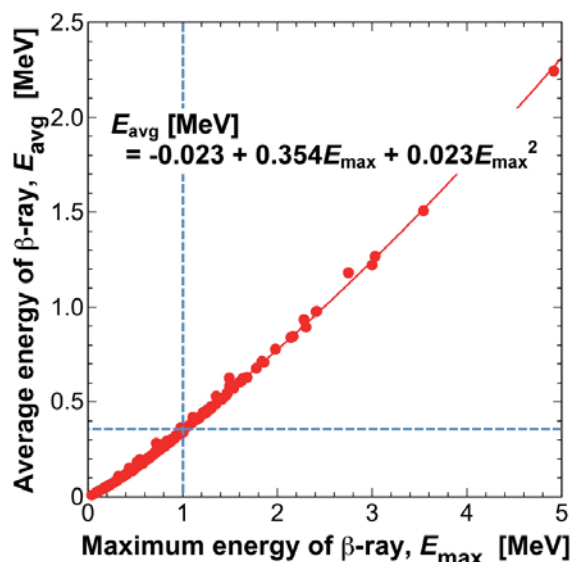


図3  $\beta$  線の最大エネルギーと平均エネルギー。Cl-38 から Pr-144 までの 28 核種からの  $\beta$  線<sup>2)</sup> に対するプロット

さて、表 1<sup>3)</sup> と上述の崩壊熱 (MeV/Bq) から、汚染水の

吸収線量率を評価する。放射性核種から発生する  $\beta$  線と  $\gamma$  線がすべて汚染水に吸収されると仮定すると<sup>15)</sup>、汚染水の線量率は短半減期の I-131 を除いて約 4.1 Gy/h と評価できる。ここで、汚染水中の  $\beta$  線と  $\gamma$  線の全放射能濃度がそれぞれ 6.4 MBq/mL、8.2 MBq/mL であることから、1壊変あたりの  $\beta$  線と  $\gamma$  線の平均放出エネルギーはそれぞれ約 0.24 MeV、0.69 MeV となる。Co-60  $\gamma$  線 (平均 1.25 MeV) による照射実験で得た収量が、0.1–20 MeV の電子線や  $\gamma$  線の低 LET 放射線に対して適用できることから、前述の実験で得た水素発生収量を、線質依存性を考慮せずに、水素発生率の評価に適用しても差し支えないと考えられる。

そこで、水素発生収量を海水での値 0.049  $\mu\text{mol}/\text{J}$  とし、処理前とバッチ処理時の水素発生率を見積もると、汚染水 1 t あたり、モル数表記で約 0.2 mmol/h、標準状態 (0 °C, 101.325 kPa) での体積表記で約 4.5 mL/h となった。この発生率は前述の事前評価の倍となったが、これは、海水での収量が水の分解の1次収量と同等であることの影響が大きい。また、汚染水には最大 100 ppm の油分<sup>3)</sup> が含まれているが、これによって処理前の発生率が上昇することが懸念される。しかし、6月末に開始された原子炉への処理水による循環注水冷却のせい、汚染水中の塩濃度の低下が確認されており、この脱塩などで処理前の発生率が低下していくことが期待される。

### 3.3 カラム処理時と処理後の発生率の評価

カラム処理を行う場合、遠隔操作などで吸着塔を安全に取り扱うためには、放射性核種の吸着量を制限する必要がある。TMI-2 事故で発生した汚染水の処理では、廃棄吸着塔内の崩壊熱は 300 W 未満であった<sup>7)</sup>。そこで、前述の汚染水を処理して、吸着塔内の放射性セシウム (Cs-134 と Cs-137) からの崩壊熱が 300 W (1.1 MJ/h) であるとして水素発生率を評価する。これは、吸着塔内の吸着剤量が 1 t の場合、放射性セシウムが約 0.026 wt% で吸着していることに相当する。

吸着塔内に吸収されるエネルギー量の評価にあたり、当初は放射性核種の吸着量を先に想定して、吸着塔内の崩壊熱を求めていた。しかし、吸着塔の設計手順としては、吸着塔の外部での被ばくや内部での発熱を考慮して、吸着塔内の核種からの崩壊熱を設定した上で、一時貯蔵や最終処分でのスペースや廃棄物の減容を考慮して、吸着塔のサイズや核種の吸着量を定めるのが妥当であると思われる。また、何よりも、吸着塔のサイズや核種の吸着量の決定過程に影響を受けずに、水素発生率を合理的に評価できることになる。したがって、ここでは、吸着

塔内の崩壊熱を先に与えた場合の評価結果を示す。

さて、放射性セシウムからの  $\beta$  線と  $\gamma$  線がすべて吸着塔内の吸着剤と水分との混合物に吸収されるとして、50 wt% のゼオライトを添加した海水での水素発生収量  $0.035 \mu\text{mol/J}$  を用いて、カラム処理時と処理後の水素発生率を見積もると、モル数表記で約  $39 \text{ mmol/h}$ 、標準状態での体積表記で約  $0.9 \text{ L/h}$  となった。この発生率は、TMI-2 事故での廃棄吸着塔内の水素発生量の水分濃度依存性から<sup>16)</sup>、吸着塔内の脱塩処理ならびに脱水処理によって低下することが期待できる。

以上のように、6月中旬に開始した汚染水処理に先行して、汚染水処理の各ケースでの水素発生率を照射実験にもとづき評価することができた。

### 3.4 処理後の発生率の詳細評価と酸素発生

実際の汚染水処理に際しては、処理装置の仕様（方式、サイズ、吸着剤充填率など）や吸着核種量から、装置内に吸収される放射線エネルギー量を評価して、吸着剤と水分の割合に応じた水素発生収量を用いて、水素発生率を求めることになる。とくに、処理後において前述よりも詳細に評価を進めるためには、吸着塔内の放射線の透過や発熱を考慮する必要がある。

放射性核種から放出される  $\beta$  線の透過の参考として、図4に電子線によるゼオライトへのエネルギー付与（電子線深部線量分布）<sup>17)</sup>を示す。ここで、ゼオライトの実効原子番号  $Z_{\text{eff}} = 11.6$ 、実効質量数  $A_{\text{eff}} = 23.0$  とした。エネルギー付与、連続減衰近似（continuous slowing down approximation）の飛程とともに、水の場合に近い。

図4によると、1 MeV の電子線は5 mm程度のゼオライト中で吸収され、2 MeVでも10 mm未満で吸収されることがわかる。また、金属材料では $\beta$ 線の制動放射も重要であるが、ゼオライト中では制動放射によるエネルギー付与は1%未満であり、1 MeV電子線からの制動放射でも10 mm程度で吸収されることがわかった。したがって、核種から放出される $\beta$ 線はすべて吸着塔内で吸収されると考えて差し支えない。

ゼオライトへの吸着核種を放射性セシウムのみとすると、崩壊熱の80%以上が $\gamma$ 線に起因する。このことから、 $\gamma$ 線の吸収と透過は吸着塔の内部でのエネルギー吸収ならびに外部での被ばくにとって重要である。吸着塔内でこれら进行评估するには、ゼオライトと水の質量エネルギー吸収係数  $(\mu/\rho)_{\text{en}}$  または質量減弱係数  $(\mu/\rho)$ <sup>18)</sup>、および密度が必要になる。その際、乾燥状態ではゼオライトの見かけの密度（0.6–1.0 g/mL程度）が必要であるが、水分を含む状態ではゼオライトに水が付着、吸着す

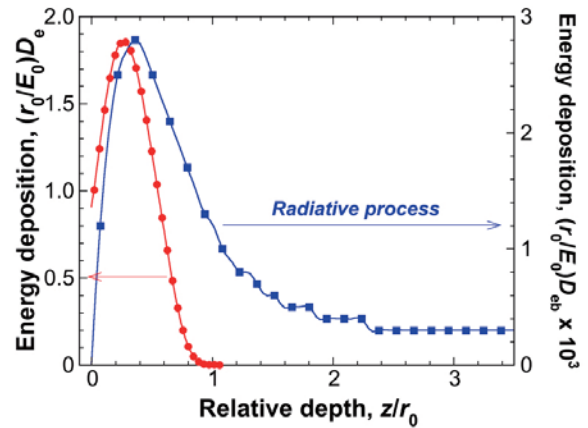


図4 電子線によるゼオライトへのエネルギー付与。入射エネルギー  $E_0 = 1.0 \text{ MeV}$  (csda 飛程  $r_0 = 0.527 \text{ g/cm}^2$ ) の場合。D: エネルギー付与 ( $\text{MeV cm}^2/\text{g}$ )、 $z$ : 深さ ( $\text{g/cm}^2$ )

るため、その真密度（2.3 g/mL程度）も必要になる。

評価例として、見かけの密度が1.0 g/mLで真密度が2.35 g/mLのゼオライト<sup>19)</sup>中の $\gamma$ 線の吸収を考えると、I-131からCs-134に対応する0.4–0.8 MeVの $\gamma$ 線は、乾燥状態では10 cm、30 cm、50 cmの透過長に対してそれぞれ26%、59%、77%吸収されるが、ゼオライトの細孔に水が満たされた状態ではそれぞれ38%、77%、91%吸収されることになる。

核種からの崩壊熱は放射線分解だけでなく、吸着塔内の発熱を起こし、これにともない温度分布や熱伝導が生じる。TMI-2事故での廃棄吸着塔の埋設に関する報告<sup>20)</sup>を参考にすると、吸着塔（崩壊熱230 W）の表面が60°C、中心が約190°Cとなっていた。この温度分布は、ゼオライトの熱伝導性に依存している。

大まかな計算ではあるが、ゼオライトの熱伝導度を0.159 W/mKとして円筒状固体内の熱伝導を考えると、崩壊熱の10%程度にあたる約30 Wの熱が吸着塔外に放出される。さらに、水素などのガスが高温で放出されることでも、崩壊熱の一部が消失することになる。また、温度が110°C以上になると、ゼオライトは付着水や吸着水を失うため、上述のような温度分布によって水分の密度に偏りが生じ、吸着塔内の場所や脱水処理の程度によって、放射線の透過や水素発生率が異なることになる。これら进行评估するには、さらに図5に示すように、吸着塔内の汚染水の注入口と処理水の排出口の位置に対応して、核種のゼオライトへの吸着に高さ方向の不均一性がある<sup>21)</sup>ため、これも留意する必要がある。

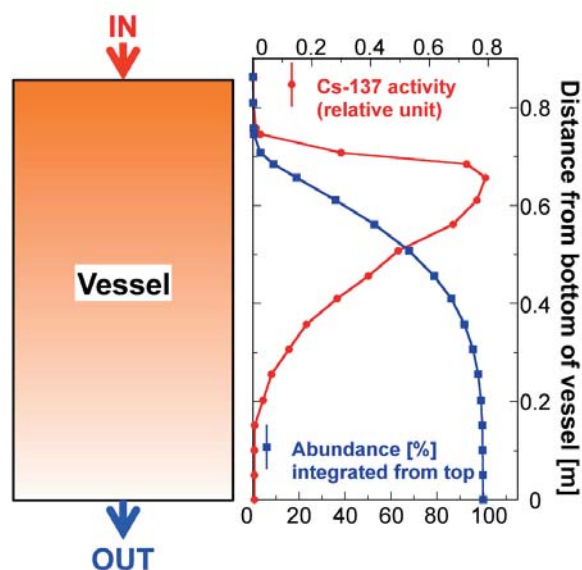


図5 吸着塔内のセシウム吸着の不均一性<sup>21)</sup>

他方、水素以外に酸素の発生も考慮する必要がある。これは水の放射線分解で生成した過酸化水素の、熱分解または二酸化マンガンなどの触媒による分解 ( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ ) で起こる。熱分解では  $100^\circ\text{C}$  以上での分解が顕著で、過酸化水素の1次の分解速度 ( $\text{s}^{-1}$ ) は  $3 \times 10^{-5}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) から  $1 \times 10^{-2}$  ( $200^\circ\text{C}$ ) と、アレニウスの的に増加するとの報告<sup>22)</sup>がある。この報告は水溶液中の結果であるため、ゼオライトに付着した過酸化水素の場合、より高速になることが予想される。

TMI-2 事故での廃棄吸着塔内においても、酸素発生が確認されており<sup>7)</sup>、その発生量は水素発生量の1/2未満であった。これは、温度分布をもつ吸着塔内において、水の放射線分解で生成した過酸化水素の半分程度が熱分解されることを示している。また、吸着塔によっては酸素がほとんど発生しない場合があるが、これを報告では混入した有機物の酸化反応による発生酸素の消費としているが、この吸着塔内の崩壊熱が上述の例<sup>20)</sup>に比べて著しく小さいこと(30 W程度)から、温度が上がらず、過酸化水素の熱分解が起こらなかったことで説明できる。

以上のことは、処理後の吸着塔の一時貯蔵、吸着塔内の脱塩や脱水、廃ゼオライトの減容などの状況変化に応じて、その都度、議論や評価を行う必要がある。

#### 4 その他の放射線効果の可能性

水素発生以外に汚染水処理で起こる可能性のある放射線効果として、まず、吸着剤の核種保持能力の低下が挙げられる。吸着剤であるゼオライトは多孔質のアルミノケイ酸塩であり、4価のケイ素  $\text{Si}^{4+}$  が3価のアルミニウム  $\text{Al}^{3+}$  に置き換わることで不足した正電荷を1価や2価の陽イオンが補うため、ここがセシウムなどの核種のイオン交換による吸着部となり、細孔のサイズによってゼオライトの分離能が決まる。このため、ゼオライトの構造破壊などで、吸着核種が放出される可能性がある。

ゼオライトによる吸着セシウムの保持については、 $300 \text{ MGy}$  の照射でも維持されるという報告<sup>16)</sup>がある。一方、吸着のメカニズムは異なるが、銀ゼオライトに吸着したヨウ素(ヨウ化銀)については、 $500 \text{ kGy}$  照射でヨウ素酸またはヨウ素分子の形で脱着する<sup>23)</sup>ことが報告されている。実際の処理では、ゼオライトのイオン交換容量に対する核種吸着量、構造破壊される吸着剤量は極めて小さいと考えられるため、直ちに吸着核種が放出されるとは考えにくい。いずれにしても、報告例が少ないため、吸着核種をとりまく化学環境を反映した照射実験を行い、核種保持に関して検証することが必要である。

また、今回の原発事故では冷却水として海水を利用したため、処理装置の配管などの金属材料の腐食が懸念される。高濃度塩化物イオン水溶液の放射線分解に関する研究<sup>24)</sup>によると、腐食に関与する酸化性の生成物である塩素酸イオン  $\text{ClO}_3^-$  の生成収量 ( $\mu\text{mol/J}$ ) は、塩化物イオン濃度とともに  $0.072$  ( $5 \text{ mol/L}$ )、 $0.016$  ( $3 \text{ mol/L}$ ) と減少するため、海水 ( $0.5 \text{ mol/L}$ ) を含む汚染水では、吸収線量が余程蓄積されない限り、塩素酸イオンは生成しない。脱酸素のためにヒドラジンを投入したことや、汚染水の淡水化や吸着塔内の脱水が今後進むことを考え合わせると、放射線分解生成物によって腐食が起こることは考えにくい。ただし、金属材料の放射線による損傷や残留する塩化物イオンによる耐食性の劣化が考えられるため、長期間の処理ならびに貯蔵の観点から、汚染水処理での腐食の検討を進めるべきである。

#### 5 おわりに

今回のゼオライトによる汚染水処理での放射線効果の検討は、異なる分野の専門家の関与や多くの方々の協力があって、当初の予定通りに進めることができた。私の所属する研究部門では、部門長を筆頭に、核種吸着や環境保全などの化学分離に関する専門家、原子炉から放出される核種組成などの核データ評価に関する専門家の

方々と、グループの枠を超えて相互に連絡を取りながら、汚染水処理をはじめとする、多くの課題に取り組んだ。また、高崎量子応用研究所、なかでも環境材料プロセス研究グループの方々には、照射実験を円滑に進める配慮と協力をいただいた。こういった連携が迅速かつ適切に行われることこそ、原発事故という難局を乗り越える鍵であることを痛切に感じた。

福島第一原子力発電所では、6月中旬に汚染水処理が油分分離（ゼオライト）、セシウム吸着（ゼオライト）、除染（凝集沈殿による放射性核種の分離）、淡水化（逆浸透（RO）膜）の一連の装置構成で開始された。この処理が行われているなかで、処理後の吸着塔や廃スラッジの蓄積、新たな吸着装置の計画が進行している。

これに関連あるいは対応して、伝熱・ガス流動解析、詳細な条件での水素発生収量の取得など（図1）、重要と考えられる課題について、現在も研究を進めている。

#### 参考文献

- 1) 日本原子力学会 バックエンド部会, 福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ収集, <http://www.nuce-aesj.org>.
- 2) Y. Kumagai, R. Nagaishi, A. Kimura, M. Taguchi, K. Nishihara, I. Yamagishi, T. Ogawa, *14th International Congress of Radiation Research* **2011**, 176; 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, 日本原子力学会 和文論文誌 掲載予定, **2011**.
- 3) 東京電力, タービン建屋溜まり水分析結果 (JAEA), [http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts\\_110522\\_04-j.pdf](http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_110522_04-j.pdf).
- 4) *The 2011 off the Pacific coast of Tohoku Pacific Earthquake and the seismic damage to the NPPs*, Nuclear and Industrial Safety Agency, Japan Nuclear Energy Safety Organization, **2011**.
- 5) A. G. Croff, ORNL-5621, Oak Ridge National Laboratory, **1980**.
- 6) *Airborne release fractions/rates and respirable fractions for nonreactor nuclear facilities*, DOE-HDBK-3010-94, U.S. Department of Energy, **1994**.
- 7) G. J. Quinn, J. O. Henrie, J. Greenborg, GEND-035, EG&G Idaho, Inc., **1984**.
- 8) N. Aoyagi, R. Nagaishi, F. Esaka, R. Yamada, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 890; R. Yamada, R. Nagaishi, Y. Hatano, Z. Yoshida, *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, 33, 929.
- 9) J. A. LaVerne, L. Tandon, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 380.
- 10) M. Nakashima, Y. Aratono, *Radiat. Phys. Chem.* **1993**, 41, 461; M. Nakashima, N. M. Masaki, *Radiat. Phys. Chem.* **1996**, 47, 241.
- 11) A. Cecal, A. Macovei, G. Tamba, O. Hauta, K. Popa, D. Ganju, I. Rusu, *Rev. Roum. Chim.* **2008**, 53, 203.
- 12) R. Nagaishi, Y. Kumagai, *Chapter 8 Radiolysis of water in Nuclear Hydrogen Production Handbook*, ed. by R. Hino, X. Yan, CRC Press of Taylor and Francis Group, LLC, **2011**, pp. 177-187.
- 13) 中吉直隆, 宮田定次郎 日本原子力学会 和文論文誌 **1995**, 37, 1119.
- 14) J. Katakura, H. Yanagisawa, JAERI-Data/Code 2002-021, Japan Atomic Energy Research Institute, **1994**.
- 15) *Regulatory Guide: Control of combustible gas concentrations in containment following a loss-of-coolant accident*, U.S. Nuclear Regulatory Commission, **1978**.
- 16) N. E. Bibler, R. M. Wallace, M. A. Ebra, DP-MS-81-18, E.I. du Pont de Nemours & Co., Savannah River Laboratory, Aiken, South Carolina, **1981**.
- 17) Electron-Material Interaction Database (EMID), <http://www3.ocn.ne.jp/~ttabata/emid/Welcome.htm>.
- 18) J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, NISTIR 5632, National Institute of Standards and Technology, **1995**.
- 19) イズカライト (イズカ), <http://www.izuka.co.jp>.
- 20) W. G. Jasen, S. J. Amir, WHC-EP-0083-1, Westinghouse Hanford Co., **1989**.
- 21) G. H. Bryan, R. W. Goles, C. A. Knox, D. H. Siemens, GEND-038, Pacific Northwest Laboratory, **1984**.
- 22) 伊藤尚哉, 昭和 62 年度卒業論文, 東大工学部原子力工学科 (1988).
- 23) E. R. Bance, D. K. Agrawal, *J. Mater. Sci.* **1982**, 17, 1889.
- 24) M. Kelm, E. Bohnert, FZKA 6977, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, **2004**.