

# 使用済み燃料プールにおける過酸化水素分解法の開発

出水 丈志\* 小松 誠\* 出口 達也\*  
芥川 大祐\*\* 真鍋 丈嗣\*\* 中野 佑介\*\*

## Development of Decomposition Method of Hydrogen Peroxide in Spent Fuel Pool

by Takeshi IZUMI, Makoto KOMATSU, Tatsuya DEGUCHI, Daisuke AKUTAGAWA, Takeshi MANABE, & Yusuke NAKANO

From the viewpoint of the minimizing the corrosion of the spent fuel rods and structural material in the spent fuel pool, the ion exchange resins are generally used as one of purification system in order to keep water quality clean.

Hydrogen peroxide generated by the radiolysis of water exists in the pool water and it accelerates the oxidation decomposition of the ion exchange resins and finally, it becomes the cause to shorten the resin life.

To solve this problem, the application of Pd doped resins which can decompose hydrogen peroxide catalytically at the surface has been considered. It was confirmed by the cold test that Pd doped resins overlaid on the ion exchange resins decomposed hydrogen peroxide contained in the pool water and inhibited the oxidative degradation of the ion exchange resins.

Based on the results, hot examination tests by using actual pool water in Tsuruga-2 were carried out from Jan. 2014 to Mar. 2014. We report the results of these tests.

**Keywords:** Pd doped resins, Hydrogen peroxide, Ion exchange resins, Spent fuel pool, Nuclear power plants

### 1. はじめに

原子力発電プラントでは、原子炉から取出した使用済み核燃料を使用済み燃料プールで保管しており、プール水の水質を高純度に維持するためにイオン交換樹脂によって浄化を行っている。

プール水には、水の放射線分解によって発生した過酸化水素が存在しており、この過酸化水素でイオン交換樹脂（カチオン樹脂）が酸化し徐々に劣化する。この劣化によって、脱塩装置の差圧上昇や処理水中への硫酸リークの事象が経時的に発生し、イオン交換樹脂の交換が必要となる。

PWR (Pressurized Water Reactor) 原子力発電プラントの使用済み燃料プールの脱塩装置で使用されている一般的なカチオン樹脂は、架橋度が8%の強酸性ゲル型カチオン樹脂で、酸化劣化を受けやすいため、酸化劣化を受けにくい化学的安定性に優れた高架橋度ゲル型カチオン樹脂を採用するプラントも出てきている<sup>1)~5)</sup>。

しかし、高架橋度カチオン樹脂でも過酸化水素による酸化劣化を防止することができず、1年程度で交換されて放射性廃棄物となってしまうことから、その発生量を低減すべく、筆者らは過酸化水素を分解する技術として、Pd (パラジウム) 担持イオン交換樹脂の適用を検討した。

水中に存在する過酸化水素は、Pdなど白金族の金属の触媒作用によって容易に分解される。Pd担持イオン交換樹脂を従来使用されているイオン交換樹脂層にオーバーレイし、事前に過酸化水素を分解できれば、イオン交換樹脂層の過酸化水素による酸化劣化を軽減することができる。その結果、樹脂寿命の延長が期待され、廃棄物発生量を低減することが可能である。本報では、コールド試験<sup>\*1</sup>で実施した、Pd担持樹脂による過酸化水素分解挙動の基礎試験と、敦賀第二発電所で実施したPWR発電プラントの使用済み燃料プール水を用いたホット試験<sup>\*\*2</sup>結果について報告する。

### 2. 試験方法

#### 2-1 供試樹脂

Pd担持樹脂は、強塩基性ゲル型アニオン樹脂にPdを担持したもので、ランクセス社が開発・製造したものである。Pd担持樹脂の主な物性を表1に示す。

\* 風水力機械カンパニー 国内事業統括 原子力水処理事業統括部 原子力技術室

\*\* 日本原子力発電(株)

「NPC2014 SAPPORO」で発表した内容及び「FAPIG189号」(2015年2月)に掲載した内容を一部加筆・修正して転載した。

表1 Pd担持樹脂の基本物性

Table 1 Physical and Chemical Properties of Pd doped resins

項目 Items	単位 Unit	測定例 Results
外観 Appearance	-	黒色球 Black beads
均一係数 Uniformity coefficient	-	1.1
平均粒径 Mean bead size	mm	0.64
見掛け密度 Shipping weight	g/L	680
真比重 Density	g/mL	1.07
含水率 Water retention	%	64

## 2-2 コールド試験

Pd担持樹脂による過酸化水素分解特性について、コールド試験で次の評価を行った。

- ①基本性能確認試験
- ②長期通水試験
- ③TOC (Total organic carbon) 溶出挙動評価試験

### 2-2-1 基本性能確認試験

Pd担持樹脂の過酸化水素分解性能を評価する試験を行った。試験装置の概略フローを図1に示す。通水試験条件は次のとおりである。パラメータとしては、樹脂層高、線流速（流量）とした。被処理水については、純水とほう酸水の2条件を設定した。

- ①カラム内径：16 mm
- ②樹脂層高：10～200 mm
- ③通水線流速：10～60 m/h
- ④通水流量：33～200 mL/min
- ⑤被処理水温度：室温
- ⑥被処理水環境：純水，ほう酸2800 mg/Lの2条件
- ⑦被処理水過酸化水素濃度：5 mg/L

通水開始30分後、カラム入口・出口水をサンプリングし、過酸化水素濃度を測定した。測定はヨウ素反応法を用いて実施した。

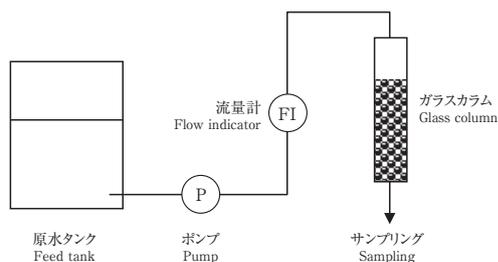


図1 過酸化水素分解試験装置の概略フロー

Fig. 1 Schematic flow diagram of basic performance tests

## 2-2-2 長期通水試験

Pd担持樹脂による過酸化水素分解性能の安定性を評価するために、図1と同じフローの試験装置を用いた長期通水試験を実施した。通水試験条件は次のとおりである。

- ①カラム内径：16 mm
- ②樹脂層高：10 mm
- ③通水線流速：1 m/h
- ④通水流量：3.5 mL/min
- ⑤被処理水温度：室温
- ⑥被処理水過酸化水素濃度：2 mg/L

樹脂を充填したカラムに被処理水を連続で通水し、おおむね1回/日でカラム入口・出口水をサンプリングし、過酸化水素濃度を測定した。測定はヨウ素反応法を用いて実施した。通水線流速は触媒反応の性能安定性を確認するために実際の脱塩塔の値よりも小さく設定した。

## 2-2-3 TOC 溶出挙動評価試験

Pd担持樹脂による樹脂劣化の改善効果を確認するために、図2に示す閉ループ試験装置を用いて試験を実施した。閉ループ試験装置では、装置内部の水をカラムに循環通水し、イオン交換樹脂から溶出するTOCを系内で濃縮させる。そのTOC濃度を経時的に測定することによってイオン交換樹脂からのTOC溶出速度を評価することができるものである。ほう酸濃度2800 mg/Lの被処理水を循環通水し、定期的に系統水中の濃度が5 mg/Lになるよう過酸化水素を添加して、TOC濃度の変化を調べた。この装置でカラム出口水を定期的に採取し、島津製作所製のShimadzu TOC-Vを用いてTOC濃度の測定を行った。主な試験条件は次のとおりである。

- ①カラム内径：25 mm
- ②Pd担持樹脂層高：50 mm

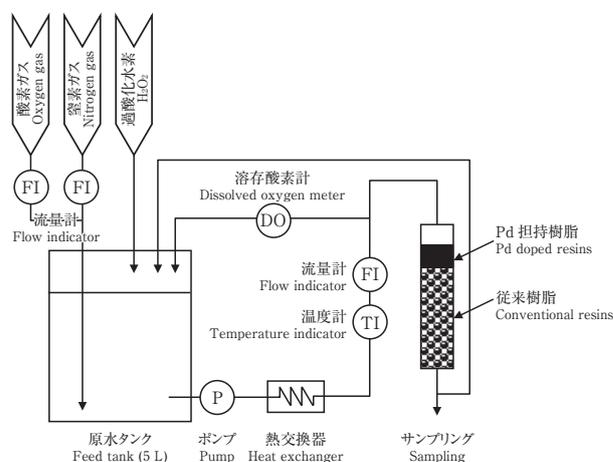


図2 閉ループ循環装置の概略フロー

Fig. 2 Schematic flow diagram of Closed-Loop Test

- ③従来樹脂層高：150 mm
- ④通水線流速：40 m/h
- ⑤被処理水温度：40 °C
- ⑥過酸化水素濃度：5 mg/L

### 2-3 ホット試験

図3に示す装置を用い、実使用済み燃料プール水を用いたカラム試験を実施した。

カラムは2系列準備し、1系列は従来樹脂だけとし、もう一系列には従来樹脂の表層にPd担持樹脂をオーバーレイした。主な通水条件及びその他条件は次のとおり。

- ①樹脂カラム：内径10 mm × 直胴部180 mm
- ②供試樹脂：カラム A：Pd担持樹脂 + 従来樹脂（銘柄は現行樹脂相当品）  
カラム B：従来樹脂（銘柄は現行樹脂相当品）
- ③通水流量：50 mL/(min・column)
- ④通水線流速：40 m/h（実機相当）
- ⑤従来樹脂層高：130 mm
- ⑥Pd樹脂層高：50 mm

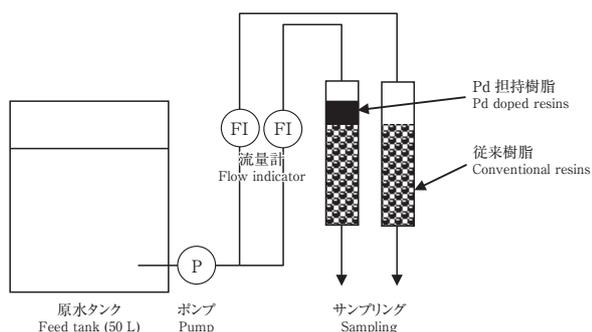


図3 調査装置概要  
Fig. 3 Schematic flow diagram of hot column tests

## 3. 試験結果

### 3-1 コールド試験結果

#### 3-1-1 基本性能確認試験

5 mg/Lの過酸化水素濃度を原水条件として、Pd担持樹脂層高と通水線流速 (LV) をパラメータにしてカラム入口、出口水の過酸化水素濃度を測定し、過酸化水素分解率を求めた。純水条件とホウ酸水条件での通水試験結果を図4、5にそれぞれ示す。図4から分かるように、純水系では5 mg/Lの過酸化水素に対して通水LV=36 m/hでも、50 mmの層高で95%以上の分解が可能であるのに対して、図5のホウ酸水系では26%程度の分解率であった。ホウ酸を含む原水のpHは酸性である。過酸化水素の分解にはいくつかの半反応がある。酸性条件で分解率

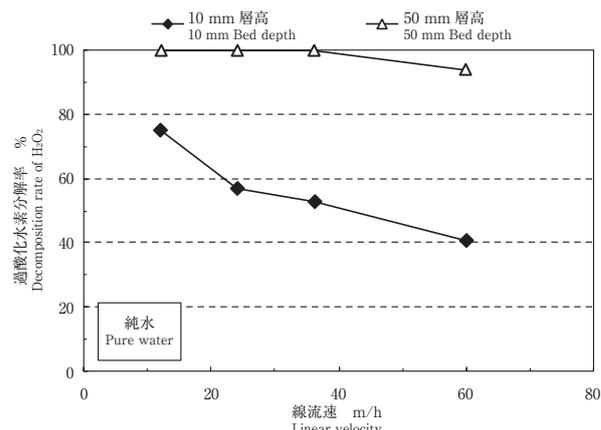


図4 純水系での過酸化水素分解挙動  
Fig. 4 Hydrogen peroxide decomposition behavior in pure water

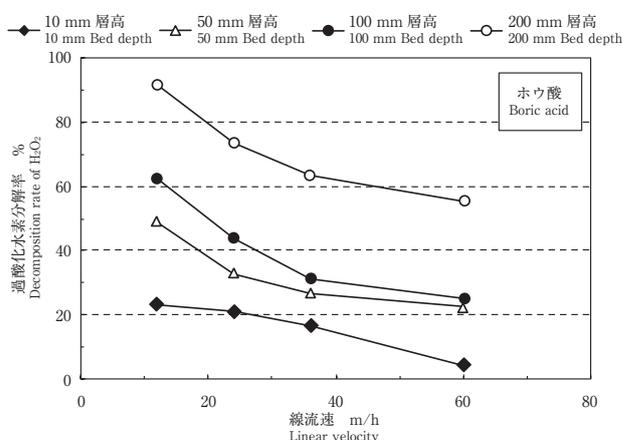
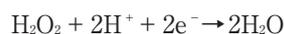


図5 ホウ酸水系での過酸化水素分解挙動  
Fig. 5 Hydrogen peroxide decomposition behavior in boric acid solution

が低下することから、水素イオンが関与する反応である次の半反応が律速と推定される。



また、ホウ酸水条件で、層高をパラメータとした結果を図6に示す。200 mmの層高で使用済み燃料プールの

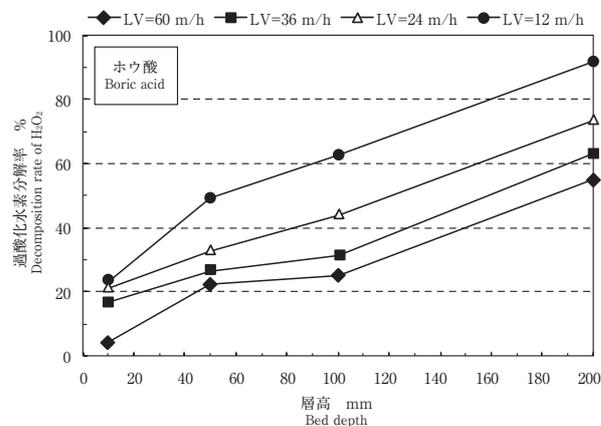


図6 層高依存性 (ホウ酸水系)  
Fig. 6 Effects of rein bed depth in boric acid solution

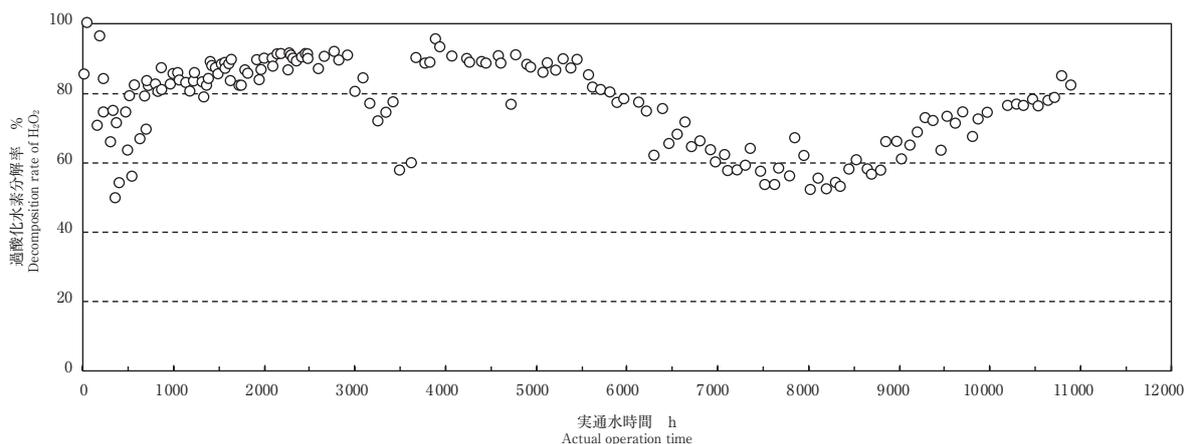


図7 長期通水試験結果

Fig. 7 Changes of hydrogen peroxide decomposition rate in long-term tests

脱塩装置の運転条件に近いLV=36 m/h条件では60%強の分解率であり、ほぼ全てを分解するには300 mm以上の層高が必要であるといえる。

### 3-1-2 長期通水試験

Pd担持樹脂をカラムに充填し（10 mm層高）過酸化水素濃度2 mg/Lに調整した原水を連続で通水（LV=1 m/h）した。長期通水試験の結果を図7に示す。

これまでに実施した一年以上（2013年1月～2014年6月）の通水では、50～90%の分解率が得られている。通水時間8000時間前後で分解率が低下しているが、これは冬季のため環境温度が6℃程度に低下したためであり、その後、気温の上昇とともに分解率も上昇している。

8500時間通水した時点で原水の温度を15℃と20℃に上げて試験を行ったところ、いずれも80%以上の分解率が得られた。性能を十分に発揮するには原水温度が15℃以上であることが望ましい。若しくは樹脂層高を増やすことで除去率を上げることが望ましいと評価できる。

### 3-1-3 TOC溶出挙動評価試験

TOC溶出挙動評価試験結果を図8に示す。Pd担持樹脂がない場合、500時間経過後から上昇傾向を示し、2500時間後には200 mg/Lを超えた。一方、Pd担持樹脂がある場合、TOC濃度の上昇は小さく、2500時間経過後でも1 mg/L未満であった。この結果から、Pd担持樹脂によって過酸化水素が分解され、イオン交換樹脂の酸化劣化が抑止されていると評価できる。

### 3-2 ホット試験

カラム入口及び各カラム出口の過酸化水素濃度、並びにTOC濃度の測定結果を図9、10にそれぞれ示す。また、過酸化水素の分解率を図11に示す。

図9、11から分かるように、Pd担持樹脂なしでは過酸

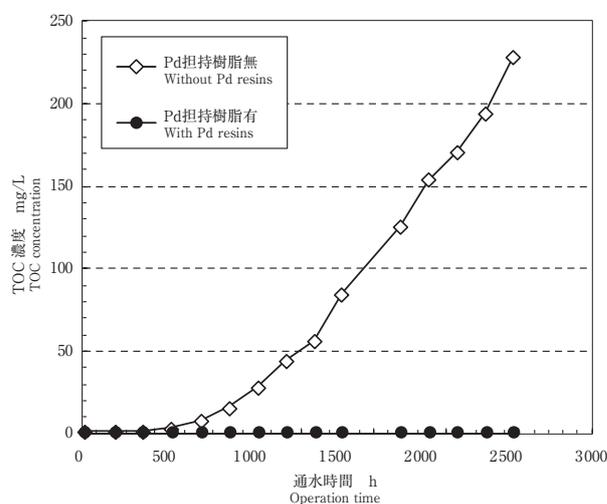


図8 閉ループ試験結果

Fig. 8 TOC leaching behavior on closed loop tests

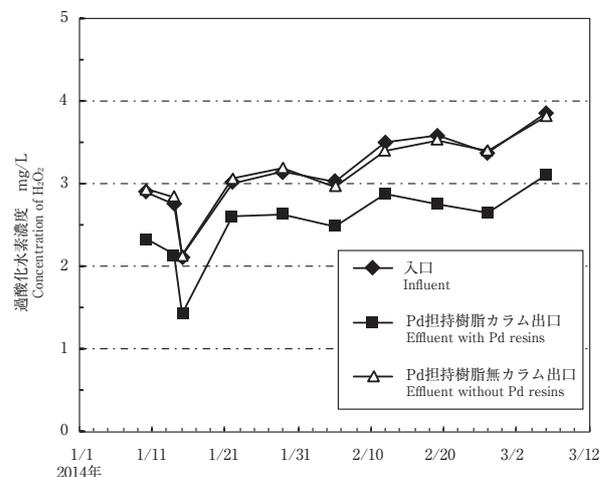


図9 過酸化水素濃度測定結果

Fig. 9 Changes of hydrogen peroxide concentration on hot column tests

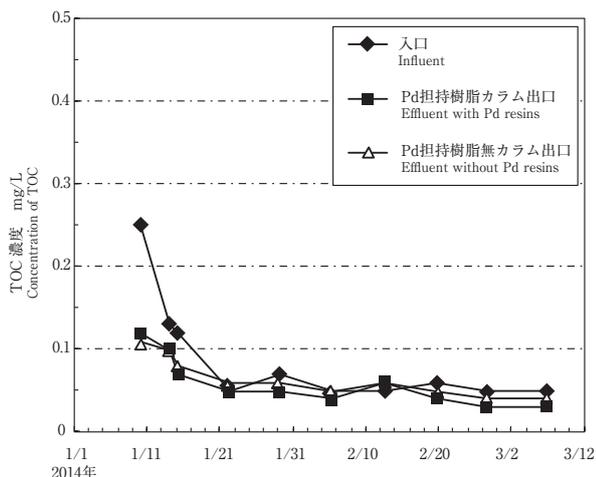


図10 TOC濃度測定結果

Fig. 10 Changes of TOC concentration on hot column tests

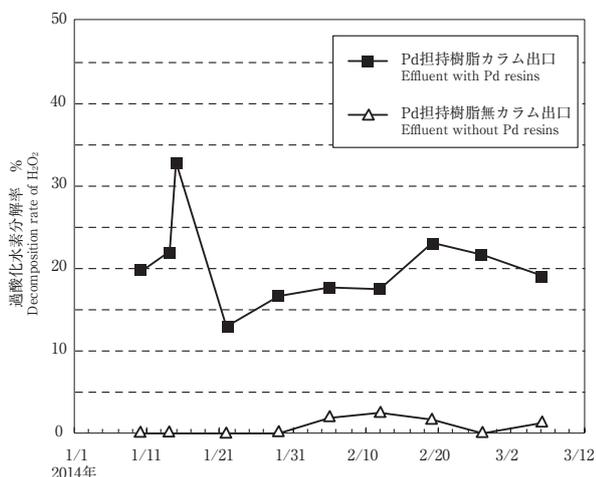


図11 過酸化水素分解率の経時変化

Fig. 11 Changes of decomposition rate of hydrogen peroxide on hot column tests

化水素が入口とほぼ同じであるのに対して、Pd担持樹脂ありでは過酸化水素が分解されているのが分かる。分解率の平均値は、Pd担持樹脂ありは20%、Pd担持樹脂なしは1%であった。

一方、図10から分かるように、約2箇月間の通水では、イオン交換樹脂の劣化が進まなかったため、カラム出口のTOC濃度に両者の差は認められなかった。

#### 4. 考 察

ホット試験では、今回の通水条件（実機相当LV=40 m/h, Pd担持樹脂層高=50 mm）でのPd担持樹脂による過酸化水素分解率は、20%程度であることが確認され

表2 Pd担持樹脂適用効果

Table 2 Application effects of Pd doped resins

Pd担持樹脂層高 Bed height of Pd resins	過酸化水素分解率 Decomposition rate of hydrogen peroxide	樹脂寿命延長効果 Resin life extension
50 mm	20%	1.25 times (= 1 ÷ 0.8)
100 mm	37%	1.6 times (= 1 ÷ 0.63)
200 mm	60%	2.5 times (= 1 ÷ 0.4)
300 mm	75%	4 times (= 1 ÷ 0.25)

た。また、コールド試験においても、同通水条件のホウ酸水系試験では過酸化水素分解率は20%程度であり、ホット試験と同等の結果が得られた。

また、コールド試験での長期通水試験の結果、Pd担持樹脂の純水条件における過酸化水素分解能力は1年以上安定であることから、期待していた触媒効果が持続することを確認できた。

さらに、コールド試験の結果から、過酸化水素の分解効果がイオン交換樹脂からのTOC溶出量の低減に有効であることが確認された。ホウ酸水条件閉ループ循環試験で、Pd担持樹脂なしではTOC濃度が上昇したのに対して、Pd担持樹脂ありの場合はTOC濃度の上昇はほとんど認められなかった。

また、閉ループ循環試験で、数1000時間以上の通水後でも、循環系統水中のPd濃度は分析下限値未満(<0.1 μg/L)であり、Pd担持樹脂の長期使用への耐久性が確認できた。この結果からリーク量を計算すると、100 mm (100 L) 装荷した場合の1年間のPdリーク量は3.5 mg未満であると評価できる。

ここで、Pd担持樹脂層高をパラメータとして、従来樹脂の寿命延長効果を評価する。樹脂寿命が過酸化水素の負荷量に一次比例すると仮定すると、表2のように評価できる。

Pd担持樹脂の装荷量を増やし、層高を増やせば従来樹脂の寿命は延長し、廃棄物発生量を低減できると評価された。

#### 5. おわりに

PWR使用済み燃料プール浄化系に使用されているイオン交換樹脂の寿命延長と、Pd担持樹脂の適用性評価を目的に、コールド及びホット試験を実施した。その結果をまとめると次のとおりである。

- ①コールド及びホット試験の結果、PWR使用済み燃料プール水中に含まれる過酸化水素をPd担持樹脂で分解可能であることが確認された。また、過酸化

水素の分解が、従来樹脂からのTOC溶出量の低減に有効であることを確認した。

②Pd担持樹脂を使用することで、ホット試験では2箇月間、コールド試験では約1.5年間、安定的に過酸化水素を分解可能であることを確認した。

③Pd担持樹脂を実機に適用することで、従来樹脂の寿命延長と廃棄物発生量の低減に寄与できると評価できた。

本成果を踏まえ、Pd担持樹脂の実機脱塩装置への導入に向けて、検討を行っている。

最後に、本研究に関し、敦賀第二発電所のホット試験を共同で実施した日本原子力発電(株)の関係各位、及びPd担持樹脂を開発・製造しサンプルを提供していただいたランクセス(株)の関係各位に、深く感謝の意を表す。

## 参考文献

- 1) J. R. STAHLBUSH, et al, "A decomposition mechanism for cation exchange resins" Reactive Polymers, V.13, pp.233-240 (1990).
- 2) T. IZUMI, et al, "Evaluation of high cross-linkage gel type cation exchange resins for condensate polishers", Proc. 59th Int'l Water Conf., Pittsburgh, PA, USA, IWC-98-47, (1998).
- 3) J. R. STAHLBUSH, et al, "Prediction and identification of leachables from cation exchange resins" Proc. 48th Int'l Water Conf., Pittsburgh, PA, USA, IWC-87-10, pp.67-74 (1987).
- 4) T. IZUMI, et al, "The Reduction of Feedwater Iron by Using Absorption Characteristics of Cation Exchange Resins for BWR Condensate Demineralizers", Proc. Symposium on Water Chemistry and Corrosion in NPPs in Asia 2009, Nagoya, JAPAN, P-22, (2009).
- 5) T. IZUMI, et al, "Improvement of Leaching Characteristics of TOC from Condensate Demineralizers", 5th International Conference on Ion Exchange (ICIE 2010), Melbourne, Australia, 1P-28, (2010).

- ※1 コールド試験：放射性物質を使用しない試験  
 ※2 ホット試験：放射性物質を使用する試験