

固体共存水溶液系での過酸化水素 (H_2O_2) の熱分解の速度評価

Estimation of Thermal Decomposition Rates of Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution Systems of Coexisting Solid Materials

*永石 隆二¹, 桑野 涼¹, 井上 将男¹, 松村 太伊知¹

¹ 日本原子力研究開発機構

水の放射線分解で生成する過酸化水素は酸化剤であり、水に接する材料を劣化(腐食、構造破壊等)させるため、この生成(G 値)と反応の挙動を調べることは重要である。この反応のベースには単独で減衰する熱分解があるが、この1次の反応速度は温度だけでなく pH や固体(触媒)表面の影響を受ける。そこで本研究では、この反応速度を固体(主にゼオライト)が共存した水溶液中で pH 等を変えながら評価した。ここで、反応速度に及ぼす pH や共存する固体(表面)の影響を調べるとともに、材料劣化を及ぼす過酸化水素の影響範囲等について議論した。

キーワード: 過酸化水素, 熱(自己)分解, pH(酸性度), 固体材料, ゼオライト

1. 緒言

これまで汚染水処理等に関連して、吸着材、凝集沈殿物、燃料デブリ等の固体が共存(充填・懸濁・接触)した水溶液系の放射線分解による水素(H_2)発生等に関する研究を進めてきた^[1]。水の分解ではその対生成物として過酸化水素(H_2O_2)が生成するが、これは一般的に酸化剤として働くため、福島第1原発(1F)事故以降の研究においても、原子炉構造材の腐食や廃棄対象物の劣化に関与することが定性的に指摘されている。ここで、 H_2O_2 は熱(自己)分解($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$)することが、特に高温^[2-3]や触媒接触の条件下で知られている。これは上記の材料劣化において、生成した H_2O_2 の移動距離、酸化頻度等の範囲(最大)を決めるベースとなるため、その分解速度を調べることは重要であるが、常温や固体共存の条件ではほとんど行われていないのが現状である。

そこで本研究では、固体(主にゼオライト)が共存した水溶液中で溶液の pH や固体の量(濃度)を変えながら H_2O_2 の分解速度を系統的に評価して、そのデータをもとに H_2O_2 の熱分解機構、材料劣化への影響等を考察した。

2. 実験

固体にはゼオライト(多孔性アルミノケイ酸塩)及び金属酸化物(ZrO_2 , MnO_2 等)を用いた(等電点 5.0-9.5)。これらをそれぞれ純水または海水の水溶液(中性)と混合して試料とした。純水試料の場合、さらに酸とアルカリにより pH (4.0-13)を調整した。ここで、事前に試料中の固体と水の容積比等を把握するため、固体の見かけ・真密度とガス吸着挙動(表面積、細孔容積等)を測定した。分解実験では、室温(20-25 °C)で真空脱気した試料中の水溶液に H_2O_2 (初期 5.0 %未満)を微量添加した後、その水溶液に溶存している O_2 (生成物、光学式モニタ)または H_2O_2 (未反応物、電量滴定法)を経時的に測定した^[1]。その後、 O_2 の生成に至る H_2O_2 の熱分解を全体的に1次反応として、測定データの指数関数フィッティング(生成/減衰)により分解速度 k (s^{-1})を評価した。

3. 結果・考察

結果の一例として、図1にゼオライトが浸水した試料(水分率 44 wt%)中の O_2 生成挙動の pH 依存性(室温)を示す。このゼオライトではその表面積の6割強を占める水分子と化学的に結合する細孔(ミクロ孔)内の表面でのみ、 H_2O_2 の熱分解が起きている^[1]。ここで、どの pH の場合でも水溶液のみの試料と比べ3桁以上大きな分解速度 k ($10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)が得られているが、これらは高温(150-200 °C)の中性水溶液での報告値^[2-3]に匹敵する。

図1では試料中の水の pH の増加(酸解離、表面負電荷の増加)に伴い k が増加していることがわかるが、同様に、固体量の増加(分解表面積の増加)によっても k の増加を確認できる。これらの k から、「溶質と反応しないと仮定」した場合の H_2O_2 の(最長)寿命(半減期 $T_{1/2} = \ln 2/k$ (s))を求めることができ、さらに、これをもとに H_2O_2 の移動可能な距離を評価できる。

本報告では、上述をもとに材料劣化を及ぼす H_2O_2 影響範囲について議論するとともに、固体表面での H_2O_2 分解・ O_2 生成の反応パス(素過程)に基づき pH 依存性等を考察する。

参考文献

- [1] R. Nagaishi, "Evolution of water radiolysis studies for measures against post-severe accidents", RADIOISOTOPES, **66**(11), 601 (2017) 他.
- [2] J. Takagi, K. Ishigure, "Thermal decomposition of H_2O_2 and its effect on reactor water monitoring of BWRs", Nucl. Sci. Eng. **89**, 177 (1985).
- [3] 伊藤尚哉, 昭和 62 年度卒業論文「過酸化水素の熱分解」, 東大工学部 原子力工学科 (1988).

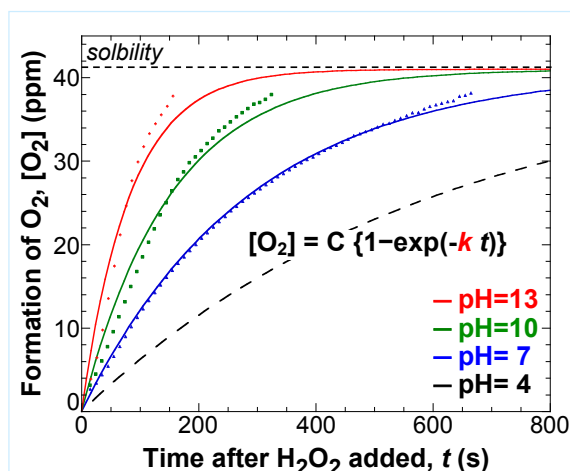


図1 H_2O_2 分解による O_2 生成の時間プロファイル (ゼオライト浸水条件, 室温, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \sim 3\%$)

* Ryuji Nagaishi¹, Ryo Kuwano¹, Masao Inoue¹ and Taichi Matsumura¹

¹ Japan Atomic Energy Agency (JAEA)