

亜臨界水環境における汚染土壌からの Cs 脱離反応速度解析

Reaction rate analysis of Cs removal reaction from contaminated soil using subcritical water treatment

*福田達弥¹ 高橋亮¹ 殷祥標¹ 稲葉優介¹ 針貝美樹¹ 中瀬正彦¹ 竹下健二¹

¹東京工業大学 先端原子力研究所

模擬汚染土壌(Cs吸着バーミキュライト)の層間に吸着されたCsを亜臨界水処理により脱離する反応について、定温での脱離速度測定試験を行うと共に、各温度での脱離速度結果から反応速度解析を試み、得られた反応速度定数から脱離反応挙動を評価した。

キーワード：除染，反応速度解析，粘土鉱物

1. 緒言

土壌に含まれる粘土鉱物の層間に安定的に吸着されたCsは、亜臨界水環境では多価の金属イオンと容易にイオン交換をする。亜臨界水中は高温・高圧・高イオン積・低誘電率な環境となっているが、実際にどのようなメカニズムでCs脱離が促進されているか明らかになっていない。本研究では、カラム型亜臨界処理装置を用いて模擬汚染土壌からのCs脱離反応速度解析を実施することによりメカニズムを推察する。

2. 実験

2-1. 脱離液中のMg濃度を変更した試験

バーミキュライトにCsを吸着させることにより模擬汚染土壌を作成した。模擬汚染土壌0.5gをカラムに詰め脱離液(MgCl₂水溶液)を流速0.5mL/minで通液した。処理温度を250℃、圧力4MPaで固定しMg濃度を0.01~1Mで変化させた。

2-2. 処理温度を変更した試験

2-1と同様のカラム通液試験においてMg濃度を0.5Mで固定し処理温度を175~250℃で変化させた。

3. 結果・考察

亜臨界水環境においてバーミキュライト中の層間に吸着されたCsはMgに交換されることにより脱離される。この脱離反応のメカニズムを①層構造端部のイオン交換②層間の拡散現象の2段階の現象で起きていると仮定した。今回は上記②層間の拡散現象を律速段階とする脱離反応速度解析を実施した。

まず、②層間の拡散現象が律速段階となる試験条件を求めた。実験2-1の結果では、亜臨界水処理ではMg濃度が0.1M以下では濃度の増加に伴い脱離反応速度が大きくなるが、0.1M以上の濃度では反応速度が一定となった。これにより、Mg濃度0.1M以上では①層構造端部のイオン交換反応が②層間の拡散に対して十分速く起きており②層間の拡散が律速となっていることがわかった。

次に②層間の拡散現象を律速段階とした反応速度解析では、2次元シート状領域における拡散の式

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (D = D_0 e^{-\frac{E_{diff}}{RT}})$$

を用い、拡散現象の活性化エネルギー E_{diff} を算出した。実験2-2の結果(Fig. 1)を用いアレニウスプロットによる速度解析を行ったところ直線性の良いプロットとなることが確認でき、175~250℃の温度範囲において拡散現象の活性化エネルギーは一定値 $E_{diff} \cong 24 \text{ kJ}$ となることがわかった。

以上より、今回行ったMg濃度および処理温度条件では、Cs脱離は一定の活性化エネルギーを持つ拡散現象を律速段階とした現象である可能性が高いことが示された。

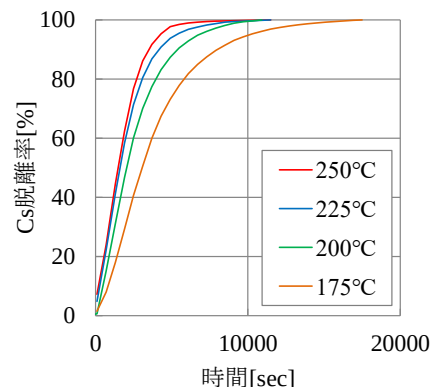


Fig. 1 処理温度と脱離速度の関係

*Tatsuya Fukuda¹, Ryou Takahashi¹, Xiangbiao Yin¹, Yusuke Inaba¹, Miki Harigai¹, Masahiko Nakase¹ and Kenji Takeshita¹

¹Tokyo Institute of Technology