炭酸塩スラリーの親水性変化に伴う水素保持に関する放射線分解研究
(2) スラリー間隙水の局所粘度のパルスラジオリシス測定

Radiolysis Studies on H_2 Retention with Changing Hydrophilicity of Carbonate Slurry

(2) Pulse Radiolysis Measurement of Local (Partial) Viscosity of Pore Water

*永石 隆二[1]，神戸 正雄[2]，桑野 涼[1]，伊藤 辰也[1]，吉田 陽一[2]，田牧 諒哉[2]

[1] 日本原子力研究開発機構，[2] 大阪大学

スラリー等の高粘性懸濁水に保持されている水素（H_2）は懸濁水中の間隙水に気体（気泡）の状態で存在する。ここで，H_2 の保持は懸濁水のマクロな粘度（特性）で決まるが，溶存種時の反応，気体に至る過程等の H_2 の挙動は主に間隙水の粘度で決まる。この局所・部分的な粘度を評価することは，スラリー等による H_2 の保持・放出メカニズムを詳細に解明する上で重要である。そこで本報告では，シリーズ発表の 2 番目として，ナノ秒パルスラジオリシス法による間隙水の分解ラジカルである水和電子等の反応速度の測定データから，現行の炭酸塩スラリーと，親水性（吸水性）低下処理を施したスラリーの間隙水の局所粘度をそれぞれ評価して，これらを比較した。

キーワード：炭酸塩スラリー，間隙水，粘度，パルスラジオリシス法，反応速度

1. 緒言

懸濁物（SS: suspended solid）が数 10 μm の粒径を有する炭酸塩スラリー [1]の粘度（特性）は，μm オーダーの小粒径のベントナイト懸濁水 [2]と異なり，スラリーを構成する SS 粒子と間隙水（pore water）の両者によって決まる。このため，スラリーによる水素（H_2）の保持はこのスラリー全体の粘度で決まる。一方，スラリーに SS 粒子表面の親水性低下処理が施されると，SS 粒子の「水離れ」が促進して，主に間隙水の局所・部分的な粘度が変化するが，一般的な手法では，この測定は困難である。これが測定できれば，溶存種時の反応，気体に至る過程等の H_2 の間隙水中の挙動だけでなく，スラリーによる H_2 の保持・放出メカニズムを詳細に解明することが可能となる。

そこで本報告では，炭酸塩スラリーの H_2 保持に関する放射線分解研究の第 2 報として，ナノ秒パルスラジオリシス法による過渡分光測定から，現行と親水性低下処理を施したスラリー中の間隙水の局所粘度の評価を試みた。

2. 実験

炭酸塩スラリーには，栗田工業（株）が調製したもの（SS 濃度 C_{SS} = 90–350 g/L 等）を用いて，これらをそのまま／スラリー調製時にろ過された処理水で希釈して試料とした [1]。ここで，スラリーの親水性低下処理は第 1 報に記載の通りである。また，処理水，それと pH や塩濃度（イオン強度）が同じ水溶液等を比較（水）試料とした。

パルス照射実験 [3]では，試料を石英セル（光路長 1–10 mm）に封入してアルゴン（Ar）や一酸化二窒素（N_2O）のバブリングで雰囲気を調整した後，線形加速器（LINAC，阪大 ISIR）からの電子線パルス（エネルギー 28 MeV，パルス幅 8 ns，線量 < 100 Gy/pulse）で照射しながら，それと同期した参照光（Xe フラッシュランプ）を電子線と同軸に入射して，水溶液中に生成した水和電子（e_{aq}^-）等の分解ラジカルや溶存種の過渡吸収を測定した。

3. 結果・考察

スラリー中の間隙水と同じ化学組成を有する処理水（pH＝12）中の過渡吸収（600 nm）の結果を図 1 に示す。脱酸素雰囲気（青線）では，パルス照射（0 μs）直後は e_{aq}^-が，4 μs 以降は一定値を与える残留吸収として炭酸ラジカル（$\bullet CO_3^-$）が観測された。また，N_2O 雰囲気（赤線）では，e_{aq}^-が水酸化ラジカル（•OH）に転換されることで，$\bullet CO_3^-$のみが観測される。どちらの減衰・生成曲線も 1 次（反応）の変化として観測された。

ここで，$\bullet CO_3^-$の生成曲線（赤線）を極低濃度の•OH と高濃度の炭酸イオン（CO_3^{2-}）との擬 1 次反応（速度 $k[CO_3^{2-}]$, k=3.9 ×10^8 $M^{-1}s^{-1}$）とすると，他の分析を必要とせずに，間隙水・処理水中の CO_3^{2-}濃度を<10 mM と評価できる。一方，e_{aq}^-の減衰曲線（青線）に対して，純水とほぼ同じ粘度をもつ処理水と比較すると，スラリー中の間隙水の粘度が評価できる。

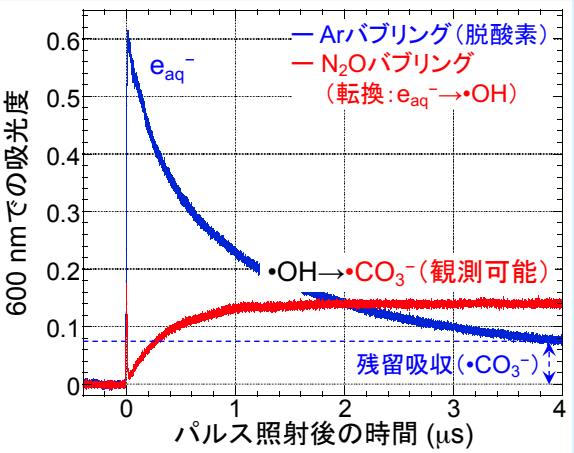

図 1 処理水中の水和電子の減衰と炭酸ラジカルの生成（光路長 10 mm, pH＝12，室温）

参考文献

[1] 山岸功，永石隆二，本岡隆文ら，「HIC 模擬炭酸塩スラリーの照射実験」，原子力学会 2016 年春の年会, 2I19–21 (2016) 他.

[2] 永石隆二ら，「ベントナイト懸濁水の放射線分解による水素発生に関する研究」，原子力学会 2015 年秋の大会, H01 (2015) 他.

[3] 永石隆二，神戸正雄ら，「海水由来のイオンによる OH ラジカル捕捉の塩濃度依存性の評価」, 2018 年秋の大会, 3C11 (2018) 他.

*Ryuji Nagaishi[1], Masao Gohdo[2], Ryo Kuwano[1], Tatsuya Ito[1], Yoichi Yoshida[2], Ryoya Tamaki[2]. [1]Japan Atomic Energy Agency, [2]Osaka University