

II-226 放射性イオンの帯水砂層における吸着について

京都大学原子炉実験所 正員 福井正美

§1 研究の目的および方法

現在わが国においても、大型の原子力施設の計画、建設が急速に増大しつつあり、さらに核燃料の再処理工場の稼動も進んでいる。このような原子力施設における低レベル放射性廃液は、廃液処理をした後、微量のものは環境に放出せざるを得ない。一方、空気中に放出された放射性物質は水文循環により地上に降下することは明らかであり、人類が受ける放射線の影響は、このような水文循環の過程と Food Chain の関係から評価をしなければならぬ。このため環境における放射性物質の動向の把握と明らかにする必要がある。ここではその一環として、鉛直方向の放射性イオンを含む浸透雨水が、定常汚染源として水平方向に流動している地下水中に流入する場合を想定し、その時の帯水砂層における地下水における汚染の進行度を推定する。こうした研究には、従来、放射性イオンの化学的濃度が微量であり、固、液相間におけるイオン交換が瞬時的に平衡を達するとし簡便な方法があるが、放射性廃液は必ずしも Carrier Free 状態では放射能が高いとは限らないこと、またイオン交換反応において、イオンが固相に吸着する場合、固相表面での交換はすみやかに進むが、土粒子が理想的な球形ではなく、またイオンが固相表面に到達するまでに境界抵抗が存在し、平衡を達するまでに多少の時間を要することなどから、瞬時的に平衡が成立するとした場合、地下水の汚染度を推定する時、一般には危険側の仮定となる。そこで、ある微小体積の帯水砂層における流入イオン、A の質量保存則と、イオン交換速度に関する運動則との連立を考へる。この場合、Thomas²⁾、Opier, Hiester³⁾ は、拡散項を重視した場合の質量保存式と、イオン交換反応が均一系のような反応の速度式とを連立させて近似解を得ている。もしこれが地下水の流水は速くして数 m/day であり、拡散の影響が重視できないと思われること、さらに均一系の反応であることとを考えると、つぎの二式を得る。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{(1-p)\partial n_A}{\partial t} = \frac{D_0}{p} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - V \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{--- ①}$$

$$\frac{\partial \{(1-p)\partial n_A\}}{\partial t} = k \left\{ p C_A (1-p) n_B - \frac{1}{K_C} (1-p) n_A p C_B \right\} \quad \text{--- ②}$$

境界条件 $C_A = C_{A0} : x=0, t \geq 0 ; \quad \frac{\partial C_A}{\partial x} = 0 : x=L, t \geq 0$

初期条件 $C_A = n_A = 0 ; \quad t=0, \quad 0 \leq x \leq L$

固相におけるイオン、B がイオン、A と交換されること、各相における総イオン価数は変化しないから、

$$C_0 = \frac{C_A}{\alpha} + \frac{C_B}{\beta} \quad \text{--- ③}$$

$$n_{00} = \frac{n_A}{\alpha} + \frac{n_B}{\beta} \quad \text{--- ④}$$

②式において、ある流下地点において、時間が充分経過すれば、流入する液相におけるイオン A、B の濃度 C_{A0} 、 C_{B0} と、固相の濃度は平衡を達し、 $\partial n_A / \partial x = 0$ の時、 n_{A0} 、 n_{B0} となる。従って、濃度平衡定数 K_C は、③、④式を用いてつぎのように表わされる。

$$K_C = \frac{n_{A0} \cdot C_{B0}}{C_{A0} \cdot n_{B0}} = \frac{\varepsilon_1 (1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2 (1 - \varepsilon_1)} \quad \text{--- ⑤}$$

ただし $\varepsilon_1 = n_{A0} / n_{00}$ $\varepsilon_2 = C_{A0} / C_0$

③, ④, ⑤式を②式に代入し, さらに⑦式の各置換を行って①, ②式を無次元化すると, ④, ⑦式となる。

$$q = n/n_{A0} \quad w = C/C_{A0} \quad z = x/L \quad \tau = Vt/L$$

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = K_1 \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} - K_2 \frac{\partial w}{\partial z} - K_3 \frac{\partial q}{\partial \tau} \quad \frac{\partial q}{\partial \tau} = K_4 \{w(1-\epsilon_1 q) - K_5 q(1-\epsilon_2 w)\} \quad \text{--- ⑦}$$

$$K_1 = \frac{De}{pVL}, \quad K_2 = 1, \quad K_3 = \frac{n_{A0}\epsilon_1(1-p)\delta}{C_{A0}\epsilon_2\rho}, \quad K_4 = \frac{k \cdot n_{A0}\beta(1-p)\delta L}{V K_3}, \quad K_5 = \frac{1-\epsilon_1}{1-\epsilon_2}$$

$$\text{境界条件} \quad w=1 : z=0, \tau > 0; \quad \frac{\partial w}{\partial z} = 0 : z=1, \tau > 0$$

$$\text{初期条件} \quad w=q=0 : 0 \leq z \leq L, \tau = 0$$

④, ⑦式は, 非線形連立2階偏微分方程式であり, 一般に解析的に解くことはできない。そこでQuasi-linearization法⁴⁾を適用し, Crank-Nicolsonの差分法をより数値解析を試み, 上記の方法で十分安定な解を得た。その計算結果の一部を図に示す。

§2 結果 Fig. 1, 2, 3の各図は, 各定数と⑦式の場合の計算結果を示す。\$C_0 = 5.0 \text{ } \mu\text{g/ml} (\approx 100 \text{ ppm Ca}^{++})\$, \$n_0 = 5.0 \text{ } \mu\text{g/gr-sand}\$, \$p = 0.4\$, \$\delta = 2.58\$, \$De = 0.55 \text{ cm}^2/\text{day}\$, \$\epsilon_2 = 0.1\$, \$\beta = 2\$, \$\alpha = 1\$, \$V = 2.0 \text{ cm/hr}\$。Fig. 1では交換速度, \$k\$ の値, イオンAの流入後の経過時間と一定の \$K_5\$ の場合, \$K_5\$ の変化による地下水の汚染の進行度とみられる。ある与えられたイオンAの液相の当量分率 \$\epsilon_2 (= 0.1)\$ に対して, \$K_5 (= \frac{1-\epsilon_1}{1-\epsilon_2})\$ の値が大きくなる, すなわち土砂のイオンAに対する平衡時の吸着容量分率 \$\epsilon_1 (= n_0/n_{A0})\$ の値が小さくなる程, 流下方向の水汚染の進行度は遅くなる。\$K_5\$ の \$0.1 \sim 1.0\$ と変化する場合, \$W (= C/C_0)\$ の \$0.5\$ 以下の濃度の進行度は, 図から地下水の流水の \$1/10 \sim 1/5\$ となる。Fig. 2では, ある \$K_5 (= 0.90)\$ の値に対して交換反応速度, \$k\$ を変える場合である。\$k\$ の \$0.05 \sim 0.5\$ と大きくなるにつれて, 濃度フロントの勾配は急になる。\$W = 0.5\$ 付近の濃度の進行度は変わらない。しかし \$k\$ の小さい場合は, フロント先端の低濃度の汚染は速く進行する。Fig. 3は, 各流入経過時間における液相と固相の吸着分布を示す。流入初期の \$W\$ と \$q\$ の差は大きい。一定時間後には, \$q\$ 曲線は \$W\$ 曲線の数時間程遅れて, 類似したフロント形で移動する。拡散項の影響や, 破過曲線に対する考察は後章に委ねる。

記号 \$C_A, C_B\$: イオンA, Bの液相濃度 [\$\mu\text{mol/ml}\$] \$n_A, n_B\$: イオンA, Bの固相濃度 [\$\mu\text{mol/gr-sand}\$] \$p\$: 空隙率 [-] \$V\$: 流速 [\$\text{cm/hr}\$] \$\delta\$: 砂密度 [\$\text{gr-sand/cm}^3\$] \$De\$: 有効拡散係数 [\$\text{cm}^2/\text{hr}\$] \$k\$: 交換反応速度定数 [\$\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{hr}\$] \$K_5\$: 濃度平衡定数 [-] \$\alpha, \beta\$: イオンA, Bの価数 \$C_0\$: 液相のイオンAの当量分率 [\$\mu\text{g/ml}\$] \$n_0\$: 陽イオン交換容量 [\$\text{meq/gr-sand}\$]

参考文献 1) 慶伊「吸着」共立全書 (1965)

2) Thomas, H.C., J.A.Ch.Soc., 66, 1664 (1944) 3) Opler, A., and Hiestler, N.K.

「Tables for predicting the performance of fixed bed ion exchange and similar mass transfer processes」Stanford Research Inst. (1954) 4) P.S. Lee

「Quasilinearization and Invariant Imbedding」Academic press (1968)

