

京都大学工学部 学 舎元 秀樹

京都大学工学部 正 井上 頼輝

京都大学工学部 正 森澤 真輔

1. はじめに

破碎した花崗岩と放射性核種との帯水(飽和)領域における吸着・脱着特性について実験し、その結果は前年度、年次講演会で報告した⁽¹⁾。その大略は以下の通りである。すなわち①破碎した花崗岩の陽イオン交換容量は破碎花崗岩の粒径が小さい領域では比表面積と線型の関係があるが、粒径が大きくなると比表面積によらずほぼ一定となる。限界の比表面積はほぼ $30 \text{ cm}^2/\text{gr}$ である。②土壌中での放射性核種の移動を予測するために開発・提案されてきた理論は、放射性核種の平均的な移動速度を予測するためには利用できる可能性があるが、放射性核種の移動前面での濃度分布を予測するためには利用できない。③放射性核種の破碎花崗岩との吸着・脱着反応を正確に評価するためには、この反応を瞬時に平衡に達する反応とみなしてはならない、等を明らかにした。ここではさらに実験指標として用いた放射性核種 ^{87}Sr が破碎花崗岩に不可逆的に吸着される可能性を考慮し、先に得られた実験結果を理論的に解釈する方法とその結果について報告する。

2. 理論的検討

実験に用いたカラム通水装置(図1参照)内での水および放射性核種の移動は一次元的であるをみなして、放射性核種(^{87}Sr)のカラム内での物質収支式を(1)式で、また ^{87}Sr が破碎花崗岩との反応を(2)式で記述できるものと仮定した。

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-f}{f} \rho \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} (D_x \frac{\partial C}{\partial x}) - \frac{\partial}{\partial x} (v_x C) - \lambda \left\{ C + \frac{1-f}{f} \rho \bar{C} \right\} \quad \dots (1) \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} &= \alpha k_{a,r} C + (1-\alpha) k_{s,ir} C - \alpha k_{d,r} \bar{C} \quad \dots (2) \end{aligned} \right.$$

ここで、 C 、 $\bar{C}$ はそれぞれ ^{87}Sr の間隙水および花崗岩中濃度、 f は花崗岩カラムの空隙率、 ρ は花崗岩の密度、 D_x は拡散係数、 v_x は ^{87}Sr を含む水の通水速度、 λ は ^{87}Sr の崩壊定数、また $k_{a,r}$ 、 $k_{s,ir}$ 、 $k_{d,r}$ はそれぞれ吸着反応が可逆である場合の吸着および脱着速度係数、 $k_{s,ir}$ は吸着反応が不可逆である場合の吸着速度係数である。また、 α は反応が可逆である場合に1、不可逆である場合に0となる反応の識別係数である。

0となる反応の識別係数である。

所定の実験条件から求めた各パラメータ値を(1)式、および(2)式に代入し、それぞれを連立して数値的に解くことにし、カラム内での



図1 カラムの概略図

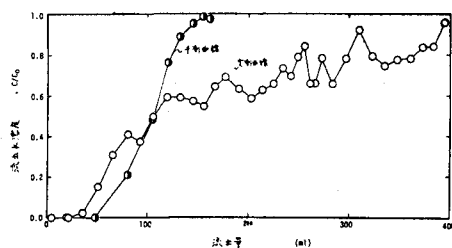


図2 カラムAの破過曲線

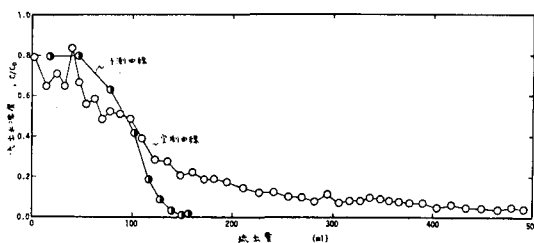


図3 カラムAの溶出曲線

びカラム流出液中の ^{85}Sr の濃度分布を予測することができ。

3. 考察

^{85}Sr を含む水道水を図1に示す破碎花崗岩カラムに通水して得た ^{85}Sr の破過曲線を図2に、またカラム流入液中 ^{85}Sr 濃度とカラム内の花崗岩中濃度との間に平衡関係が成立した後、 ^{85}Sr を含まない水道水を通水して得た ^{85}Sr の溶出曲線を図3に示す。図2、図3にはそれぞれ、式(2)で記述する吸・脱着反応が可逆的であつ同時に平衡に達し、 q と C の間に $q = k_d \cdot C$ ($k_d = k_{1,r}/k_{2,r}$: k_d は分配係数)なる関係式が成立する場合を想定して予測した、 ^{85}Sr の予測破過曲線および予測溶出曲線が示してある。

カラム内に充填された破碎花崗岩に吸着された ^{85}Sr 量を M_s 、また ^{85}Sr を含まない水を通水することにより、溶出された ^{85}Sr 量を M_e とすると、 M_s 、 M_e はそれぞれ図2、および図3から次式により、計算することができる。

$$M_s = \int_0^{V_{e,m}} \left\{ 1 - \left(\frac{C}{C_0} \right)_b \right\} dV_b, \quad M_e = \int_0^{V_{e,m}} \left(\frac{C}{C_0} \right)_e dV_e \quad \dots (3)$$

ここで、 V は通水量を、 C_0 は破過曲線(図2参照)を得る場合のカラム流入水中 ^{85}Sr 濃度を、 b 、 e はそれぞれ破過曲線(breakthrough curve)、溶出曲線(elution curve)を意味する。 ^{85}Sr の花崗岩との吸・脱着反応が可逆的である場合には、実験誤差の範囲内で $M_s = M_e$ となるはずである。図2、図3に示した実験結果について M_s 、 M_e を計算すると、 $M_e/M_s = 0.58$ を得る。このことは、 ^{85}Sr の花崗岩との反応が必ずしも全て可逆的であるとは言えないことを意味している。

図2の破過曲線においては $(C/C_0)_b = 0.8$ となつた後は ^{85}Sr 濃度の増加が認められなことから、カラム流入液中 ^{85}Sr による可逆反応をする ^{85}Sr の存在分率を0.8とみなし、式(1)、(2)を電算機を用いて数値的に解くことにより、得た予測破過曲線を実験破過曲線とともに図4に示す。数値解に際しては $\rho = 2.63 \text{ gr/cm}^3$ 、 $f = 0.48$ 、 $V_x = 6.25 \text{ cm/hr}$ 、 $D_x = D_m |V_x| + D_d = 0.661 \text{ cm}^2/\text{hr}$ 、 $k_{1,r} = 1.0 \text{ ml/gr} \cdot \text{hr}$ 、 $k_{2,r} = 0.8 \text{ V/hr}$ 、 $k_{1,i,r} = 10\%/\text{hr}$ を用いた。同じ C 、図3の溶出曲線を対象に式(1)、(2)を数値的に解くことにより、その予測曲線を推定した。結果を実験溶出曲線とともに図5に示す。実験継続時間が短いため、不可逆吸着成分はカラムから流出していないことに注意する必要がある。図2と図4、図3と図5を比較すると、 ^{85}Sr と花崗岩との吸・脱着反応が瞬時に平衡にはならず、かつ ^{85}Sr の分率は花崗岩に不可逆的に吸着されると考えた、本報告の方法による予測値(図4、図5)が前回報告の予測値(図2、図3)に予測精度の点で優れることは明らかである。

4. 結論

本研究により得られた結論を要約すると以下の様になる。すなわち、① ^{85}Sr の分率1、破碎花崗岩に不可逆的に吸着される。②本研究で提案した予測方法は、従来の予測手法に比べ予測精度がより優れている。③ ^{85}Sr と花崗岩との反応の反応機構についてはさらに研究する必要がある。

参考文献

(1)倉元、井上、森澤：放射能ストロニウム9の花崗岩吸着、第34回年講、II-207、1979

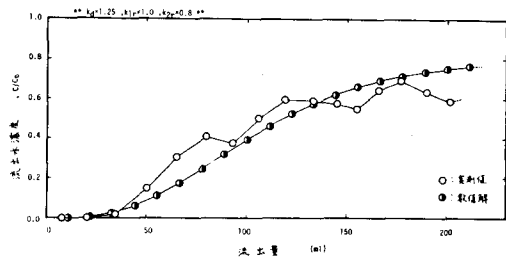


図4 反応速度を考慮した数値解との比較

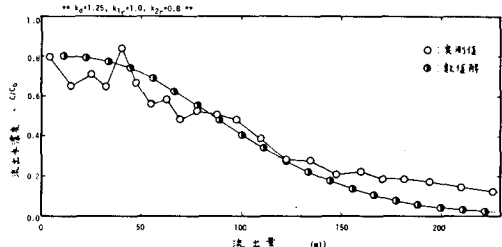


図5 反応速度を考慮した数値解との比較