

多孔性媒質中におけるイオンの拡散と拡散係数の測定法

京都大学工学部 正員 岩井重久
京都大学工学部 正員 O. 青島 泰

放射能性溶液をセメントに於て固化した場合、 ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{137}Cs , ^{144}Ru などの核種はセメント水和物と物理化学的に強固に結びつき、多孔体であるセメント固化体内部からの拡散溶出はほとんど起こらないが、放射線影響学的に問題となる ^{90}Sr , ^{137}Cs は比較的容易に外部へ拡散溶出する。このように事実や拡散溶出の機構については本年度年次講演会で発表したが、今回は拡散溶出を推定するうえに最も重要な拡散係数の決定法について考察を加えたい。

一般に、多孔体単位面積当りの拡散速度を Fick の第1法則で表現した場合の拡散係数を有効拡散係数（以下章に拡散係数と呼ぶ）というが、この測定法としては、多孔質試料の両側における液中濃度差を一定に保ち、定常状態において試料を貫通する拡散量を測定する（図-1）のが原理的には最も簡単である。しかしながら等圧下で液中濃度差を一定に保つこと、また微量の拡散量を測定するうえで実験的には多くの困難がともなう。

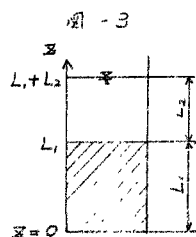
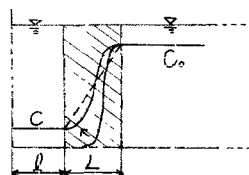
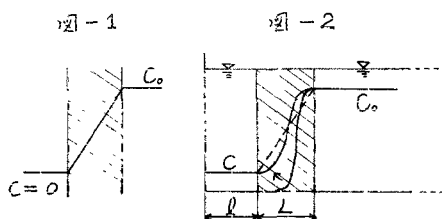
実験操作上比較的容易な方法としては、図-2に示すように多孔体試料の一面の液中濃度を一定に保ち、液頭差のない状態や他の一面から一定体積の液中に拡散溶出する速度を、濃度変化から測定する2点が考えられる。しかしながらこの場合には、非定常的な拡散速度と拡散係数とを結びつけるための理論的解析が困難となる。よってこの多孔質試料の厚さが小さいとき、多孔体内における濃度分布の勾配を直線状と仮定すると、一面への拡散溶出が始まる時刻以後の濃度変化の基礎式、および濃度変化は式(1), (2)式で表わされる。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D}{l \cdot L} (C_0 - C) \quad \cdots \cdots (1) \quad C = C_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{D}{l \cdot L} t\right) \right\} \quad \cdots \cdots (2)$$

ここに D は拡散係数、 L は試料厚、 l は槽の長さである。このように解析法は、理論的には正確を欠くが、実験的には容易な方法であり、一種の簡便法として拡散係数のオーダーを知る程度には役立つかも知れない。

第2の方法としては、図-3に示すように、一定体積の液中から一定体積の多孔体内へ、あるいは逆に、多孔体内から液中へ拡散する速度を液濃度変化から求める方法が考えられるが、解析手法としては同一であるので、ここでは前者の場合をとりあげる。すなわち図-3に示すように多孔体の厚さを L_1 、液中は常に完全混合をなしており、その濃度を $C(t)$ とする。多孔体内における拡散の基礎式および初期、境界条件は、それ

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \cdots \cdots (3) \quad \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad \cdots \cdots (4)$$



$$C(x, 0) = 0, \quad 0 \leq x \leq L_1, \quad \dots (5)$$

$$C(L_1, t) = \bar{C}(t) \quad \dots (6)$$

これ(3)~(6)の如く示す。他方、初期の液中濃度を $\bar{C}_0$ 、液体量を V 、多孔体が液に接する面積を S とすると、任意時間における液中濃度は(7)式で表わされ、 $V/S = L_2$ とすると(8)式の関係が得られる。

$$\bar{C}(t) = \bar{C}_0 - \frac{S}{V} \int_0^t D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=L_1} dt \quad \dots (7) \quad \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=L_1} = -\frac{L_2}{D} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} \quad \dots (8)$$

以上の(3)~(8)式を Laplace 変換し、変換した(4)~(8)式を(3)式に適用するとともに留数の定理によつて多孔体内濃度分布を求めると(9)式のようになる。又(6)式の関係を用いて $\bar{C}(0) = \bar{C}_0$ の関係を適用すると、液濃度の変化は(10)式の如く求まる。

$$C(x, t) = \frac{L_2 \bar{C}_0}{L_1 + L_2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \bar{C}_0 \cos(x/L_1 \beta_n)}{(1 + L_1/L_2 + L_2/L_1 \beta_n^2) \cos \beta_n} e^{-(\beta_n/L_1)^2 D t} \quad \dots (9)$$

$$\frac{\bar{C}(t)}{\bar{C}_0} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(e^{-\beta_n^2 T} - 1)}{1 + 1/\lambda + \lambda \beta_n^2} \quad \dots (10)$$

ここに β_n は、 $\tan \beta + \lambda \beta = 0$ の正根、 $T = Dt/L_1^2$ 、 $\lambda = L_2/L_1$ である。しかし、 λ が求まればこれに対応する β_n を求め、 T に対する $\bar{C}(t)/\bar{C}_0$ の変化を求めれば、実験結果から容易に D の値が得られる。現在、いくつかの λ の値に対する β_n 、これを用いて $\bar{C}(t)/\bar{C}_0$ の計算を KDC-2 によつて行ない、Weaver は、同様な条件下で古典的解法によつて(3)式を解析し、 $\lambda = 1$ の場合について $n=4$ までの β'_n 、 B_n を用いて $\bar{C}/\bar{C}_0$ の変化を求め、 β'_n は $\tan \beta' - \beta' = 0$ の正根であり、 B_n は β'_n や他の変数と関連し、複雑な計算過程を経て算出せよとしている。又 White や Friedman 等は、 γ として Acrylamide polymer gel, Cellulose acetate gel 中の散粒のイオンの拡散係数を Weaver の $\bar{C}/\bar{C}_0$ の変化図を用い、 $T < 0.05$ の範囲で算出している。

次の方法として、上述の方法における境界条件(4)の影響を無視しうるような条件のもとで実験を行なう法が考えられる。実験操作上は(2)の方法と異なるが、解析の方法は以下の如く簡明となる。つかり図-3において下向きに x 軸をとり、液-多孔体の接する面を $x=0$ とすれば、初期、境界条件は(11)~(13)式で表わされる。

$$C(\infty, t) = 0 \quad \dots (11)$$

$$C(x, 0) = 0, \quad 0 \leq x \quad \dots (12)$$

$$C(0, t) = \bar{C}(t) \quad \dots (13)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{L_2}{D} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} \quad \dots (14)$$

これらの条件を用い Laplace 変換によつて(3)式を解き、多孔体内の濃度分布を求め、又(14)式の条件を適用すると、液濃度の変化は(15)式の如くとなる。

$$\frac{\bar{C}(t)}{\bar{C}_0} = e^{\frac{Dt}{L_1^2}} (1 - \operatorname{erf} \frac{\sqrt{Dt}}{L_1}) = e^{(T')^2} (1 - \operatorname{erf} T') \quad \dots (15)$$

$L_1 = L_2$ の場合($\lambda = 1$)について、 $T' (= T) < 0.4$ とすると $\bar{C}/\bar{C}_0$ を求めると、 $T = 0.15$ 以下は、Weaver の結果と小数以下4桁までが一致する。詳細は講演時発表の予定。