

## 還元海水中の溶存二価鉄の酸化による集積過程について

九州大学工学部	学生員 赤木 啓悟	九州大学工学部大学院	非会員 内田 周輔
九州大学大学院工学研究院	正会員 神野 健二	九州産業大学工学部	正会員 細川 土佐男
九州大学大学院工学研究院	正会員 広城 吉成	九州産業大学工学部	正会員 岩満 公正

### 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分方法の一つとして塩水環境下の地層中への処分がある。処分場を塩水環境下にある地層に建設する場合、淡水に比べて地下水の移流速度が小さい塩水領域や淡水と海水の境界面領域における様々な化学種の挙動についての評価が必要となってくる。そこで本研究では、このような地球化学的な現象の一つである帯水層において還元された海水が淡水と混合することによって酸化され、溶存二価鉄イオンが沈澱する状況を一次元カラム実験し、沈澱過程のモデル化を検討したものである。

### 2. 実験内容

図-1は実験装置を示している。鉛直一次元実験装置は直径10.0cm、厚さ2.0cmのセグメントを積み重ねた全長49.0cmのものである。カラム内には粒径の異なる3種のガラスビーズ(平均粒径3.5mm, 1.2mm, 0.2mm)をカラム下端から厚さ5.0cm, 28.0cm, 12.5cmで充填し、飽和層と不飽和層を形成した。なお、カラム下端からは空気が入る構造になっている。実験開始時間はカラムを還元海水で満たした状態から、上部からの還元海水の注入と同時に下部から排水した時点とした。流入還元海水と下部からの排水に対してpH、酸化還元電位(ORP)、電気伝導度(EC)、溶存酸素(DO)、 $Fe^{2+}$ について分析した。なお本報では、溶存二価鉄の酸化による沈澱に注目しているのでカラム内での酸化還元に関わる微生物の増殖については考えていない。

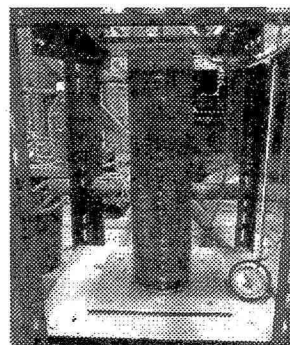


図-1 実験装置

### 3. 結果と考察

#### 3.1 流量、DOの経時変化

図-2は下部から流出する流量を示している。24時間経過後から流量が減少し、72時間経過後から再び増加している。これは実験開始時から二価鉄が酸化され $Fe(OH)_3$ が主として排水口付近で沈澱したためと考えられる。72時間経過後に流量が増加していることについては最下部に沈澱していた $Fe(OH)_3$ を除去させたことによると考えられる。図-3はDOの経時変化を示している。全ての時間で流出水のDOが流入水のDOより高い。流出水のDOは実験開始直後に急減し、 $Fe(OH)_3$ を除去した48時間後に再び上昇している。しかし時間の経過とともに流入水のDOに漸近していることがわかる。ORPも同様な結果となった。これは還元海水中の二価鉄が溶存酸素を消費して $Fe(OH)_3$ が生成されたことと下部に沈澱堆積した $Fe(OH)_3$ が下部からの酸素供給を阻害したためと考えられる。

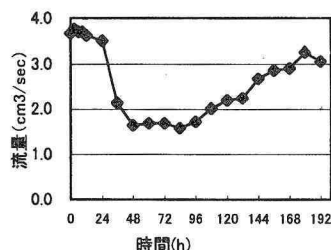


図-2 流量の経時変化

#### 3.2 各カラムの $Fe(OH)_3$ 沈澱量の分布

図-4は各セグメントにおける $Fe(OH)_3$ 沈澱濃度の実測値と画像解析から求めた推定値を示している。実測値は各カラム中の $Fe(OH)_3$ の沈澱量をその場所における土壌水分率で除している。なお、土壌水分率は数値計算で求めた。便宜上、粒径の変化する深度をyの原点、

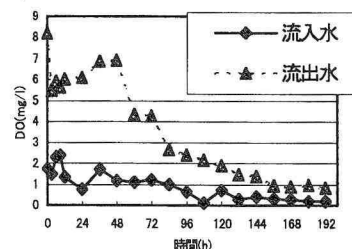


図-3 DOの経時変化

y > 0 を不飽和領域, y < 0 を飽和領域で示している. 粒径 0.2mm の飽和層を流下した還元海水が粒径 1.2mm との境界面に近づくとき酸化され  $Fe(OH)_3$  の沈殿が始まっている. 下方の不飽和層では  $Fe(OH)_3$  生成により二価鉄濃度が減少するために沈殿量も減少している. しかし, 粒径 3.5mm の最下層付近では下部からの十分な酸素の供給があるために再び沈殿量が増加している. このことは式(1)に示すように鉄の水和酸化物の生成速度が溶存二価鉄, pH および酸素分圧に依存することからも説明できよう.

$$S_{Fe}^{\downarrow} = K_{Fe} \{ [Fe^{2+}]_{mob} - [Fe^{2+}]_{eq} \} [OH^-]^2 \cdot P_{O_2} \quad (1)$$

ここで,  $S_{Fe}$ : 単位時間当たりの  $Fe(OH)_3$  沈殿増加量(mol/L・sec),  $K_{Fe}$ : 鉄平衡到達速度(sec<sup>-1</sup>・atm<sup>-1</sup>),  $[Fe^{2+}]$ : 溶存  $Fe^{2+}$ 濃度(mol/L),  $[Fe^{2+}]_{eq}$ : 平衡時の溶存  $Fe^{2+}$ 濃度(mol/L),  $[OH^-]^2$ : 水酸化物イオン濃度(mol/L),  $P_{O_2}$ : 水中の溶存酸素濃度に対する酸素の分圧(atm)である.

### 3.3 写真画像の濃淡による $Fe(OH)_3$ 沈殿量推定

図-5 は境界面から 10cm 下のカラムの断面図である.  $Fe(OH)_3$  沈殿部は茶色に着色している. この着色部を Lv.1 から Lv.9 までの 9 つの濃淡に分類し,  $Fe(OH)_3$  沈殿量との相関を求めた. 図-6 は数値計算で求めた定常流の土壌水分率とセグメントにおける沈殿物の面積率を示している. 両者を比較すると土壌水分率と沈殿面積率は一致していない. これは実験中に還元海水の流下する場所が変わっていることを示している. 式(2)は  $Fe(OH)_3$  の濃度と着色部の濃淡レベルに対応する面積の関係を仮定したものである.

$$Z_i = K_{i,1} S_{i,1} + K_{i,2} S_{i,2} + \dots + K_{i,N} S_{i,N} + K_{i,N+1} \quad (2)$$

ここで,  $Z_i$ : i 番目のセグメントの  $Fe(OH)_3$  濃度(mmol/L)  $K_{ij}$ : i 番目の Lv.j の沈殿係数(mmol/L・cm<sup>2</sup>)  $S_{ij}$ : i 番目のセグメントの Lv.j の面積(cm<sup>2</sup>)である. 式(2)から最小二乗法を用いて回帰係数を求めた. 図-4 からは推定値と実測値が幾分ほぼ同じ値となっていることより写真画像から沈殿濃度が推定できるようである.

### 4 終わりに

本研究では二価の鉄イオンが飽和浸透域から不飽和浸透域へ輸送され, 酸素に触れて沈殿する現象をモデル化するための実験を行い, 沈殿特性を明らかにすることが出来た. また, 沈殿物の写真画像から沈殿量を求める推定式を求めた. これにより淡塩境界近傍での沈殿量推定が可能となった. 今後, 溶存酸素, 溶存二価鉄, 気相中の酸素濃度および沈殿物の数値解析を実行し, 沈殿のメカニズムの定量的な評価を行いたい.

謝辞: 本研究を行うにあたり, 九州大学院生中村好二氏および九州産業大学院生中村陽介氏, 松山晃久氏にご協力を得ました. ここに記して感謝致します.

#### 参考文献

- 1) 広城吉成, 神野健二, 初井和朗, 横山拓史, 和田信一郎: 陽イオン交換容量の空間分布を考慮した不攪乱土壌中の陽イオン輸送解析, 土木学会論文 No.579/II-41, pp.15-27, 1997年2月
- 2) C.J.APPELO, D.POTMA: GEOCHEMISTRY, GROUNDWATER AND POLLUTION, pp247-209, 2002年2月

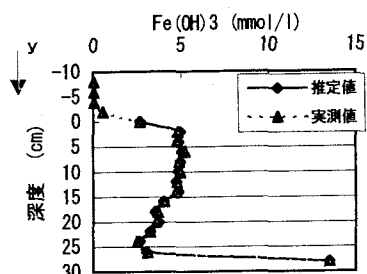


図-4  $Fe(OH)_3$  の沈殿量の  
実験値と推定値の比較

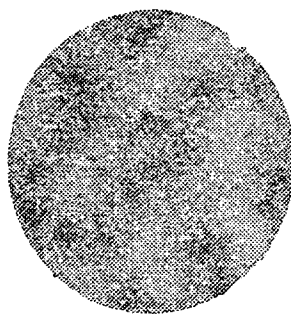


図-5 カラム断面図

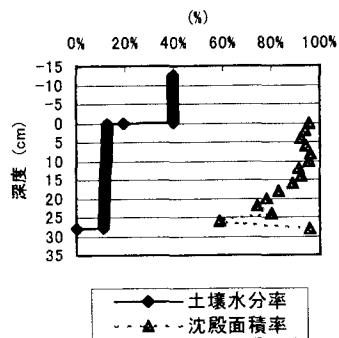


図-6 土壌水分率と沈殿面積率