研究

論文

762. 土壤環境における多成分系破過曲線の推算

加藤尚武*, 中道孝一*,
田坂広志**, 浅野闘一**

(1983年 1月10日 受理)

Estimation of Multicomponent Breakthrough Curves in Soil Environment

By Naotake KATOH, Koichi NAKAMICHI,
Hiroshi TASAKA and Toichi ASANO

Breakthrough curves were experimentally obtained for Co, Sr, Cs, Co-Sr and Co-Sr-Cs systems to examine effects of co-existence of nuclides on the adsorptivity of a soil. Results showed that the breakthrough curves of same nuclide differs considerably from single to binary and ternary component systems. These phenomena cannot be explained by Henry type isotherm theory which is dominantly used in the field of radioactive waste management.

In the present study, based on Freundlich type isotherm and Radke-Prausnitz theory, estimation of breakthrough curves of multicomponent systems was carried out and good agreement was obtained between estimated and experimental results. The method proposed here enables us to estimate multicomponent nuclide migration in the groundwater only using single component adsorption parameters.

KEYWORDS: cobalt isotopes, strontium isotopes, cesium isotopes, mixtures, adsorption, breakthrough curve, Freundlich adsorption isotherm, radioactive wastes, soils, environment, radioactive nuclide migration, ground water

I. はじめに

放射性核種の地中での挙動に関する研究は地中処分
の安全評価の上から極めて重要であり、これまでに多
くの研究報告がある。これらの研究は、核種の移行モデ
ルの開発および核種の地下水と土壌との間での吸着・
イオン交換現象の解明という2つの流れに大別できよ
う。前者については核種の放射性崩壊を考慮した輸送
拡散方程式が一般的に用いられている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。そしてそ
の方程式と連立すべき核種の地下水と土壌間の平衡関
係については、分配係数を比例定数とする Henry タイ
プの吸着平衡式が採用されている。分配係数は測定方
法(バッチ式かカラム式)、核種の種類、存在状態、濃度、
地下水中の共存イオン、土壌の種類、地下水の pH 値、
Eh 値などの関数として決定されるべきことが勧告さ
れている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

著者らは、吸着・イオン交換現象の解明という立場
から、地下水中の核種は実際には必ず共存成分を伴うこ
とに注目し、共存成分の影響を定量的に評価する方法

について検討した。これまで共存成分の扱いについて
は、ほとんどの研究者が分配係数を共存成分濃度や pH
値の関数としてフィッティングによる経験式として表
わしている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。しかし、このような扱いは多成分系
ごとに基礎実験を必要とし、未知の多成分系への拡張
には困難が伴う。

本報では、Freundlich タイプの吸着等温式を採用す
ることにより、個々の成分の吸着データのみを用いて
多成分系における破過曲線の推算を行い、1例として
実験した Co-Sr-Cs 系のカラムテストの結果との良好
な一致が得られた。この方法は共存成分のより一般的
な扱い方として実用的であると考えられる。

II. 実験装置および方法

土壌の例としては秋田県尾去沢の川砂を用いた。砂
は篩って 20/32 メッシュのものを十分に純水で洗浄し、
長さ 4.2 cm、内径 1.6 cm のカラムに約 13 g 充填した。

* 工学院大学(Kogakuin Univ.)

** 三菱金属(株)(Mitsubishi Metal Corp.)

この砂の物理的特性は、充填密度 1.48 g/cm^3 、チツ素吸着により決定された比表面積が約 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、イオン交換ないし吸着容量は約 $3 \text{ meq}/100 \text{ g}$ であった。

吸着質としては非放射性的の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CsNO_3 を用い、これらを純水に溶かして Sr 、 Co 、 Cs ともに 10 ppm の濃度とした。これらの濃度は、溶液濃度の決定に原子吸光光度計を用いたことおよび適切な時間(約 3 ヶ月)で実験結果を得ることを優先したため、典型的な放射性廃液の濃度に比較すると高いものになっている。

Table 1 Parameters for singlecomponent adsorption

Adsorbate	$k(\text{g/g-sand})$	n	$(K_{\text{far}})^{-1}(\text{h}^{-1})$
Co	2.741	1.48	0.389
Sr	10.871	1.32	0.231
Cs	27.074	1.25	0.114

Sr 、 Co 、 Cs 各単成分の平衡式は種々の濃度についてカラム式およびバッチ式実験のデータから決定した。これらの結果を **Table 1** および **Fig. 1(a)~(c)** に示す。

Fig. 1 (a)~(c) Equilibrium relation for Co, Sr and Cs

明らかに各成分の平衡は Freundlich タイプの吸着等温式でうまく表現できることがわかる。

破過曲線の測定は単成分, 2 成分, 3 成分系について地下水流速に相当する約 2.5 ml/h の流速でカラム実験により行なった。

Co, Sr, Cs 各単成分系についての破過曲線の測定結果(点線)を Fig. 2 に示す。これまでの報告⁽⁴⁾⁽⁵⁾では分配係数値は Sr, Co, Cs の順に大きくなるのが通例で, Sr, Co, Cs の順に破過してくるべきであるが, 本実験の水溶液は pH $\approx$ 7 で Co は吸着されにくい条件にあることが Co, Sr の破過時間の逆転に影響しているもの

と推察される。実際, 酸性の川水で同条件の実験を行い, Sr, Co, Cs の順に破過した結果も得ている。

Co と Sr を純水に溶かして各濃度 10 ppm としてカラムに供給した結果, 得られた破過曲線(点線)を Fig. 3 に示す。当然 2 成分系なので Co, Sr とともに Fig. 2 の単成分系の場合に比較して早く破過するが, 先に破過する Co よりも後から破過する Sr の方が 2 成分系の影響を強く受けて破過時間がほぼ半減していることがわかる。

Fig. 4 の破過曲線(点線)は Co, Sr, Cs を純水に溶かして各濃度 10 ppm とし, これをカラムに供給して得ら

Fig. 3 Breakthrough curves of binary component system

Fig. 4 Breakthrough curves of ternary component system

れたものである。この図で注目すべきことは、先に破過する Co および Sr の破過曲線は Fig. 3 の 2 成分系の場合とほとんど同じであること、および Cs の破過時間が Fig. 2 の単成分系の場合に比較してほぼ半減している点である。

以上のように、2 成分系、3 成分系ともに 10 ppm という高い濃度の場合ではあるが、共存成分の影響が大きいことがわかった。また、この実験結果は、たとえ放射性核種濃度が小であっても地下水中の Ca, Mg などの存在で分配係数値が影響を受けるという報告⁽⁴⁾⁽⁶⁾と、本質的には同じ現象であることを強調しておきたい。

III. 破過曲線の推算

本章では、前章におけるカラム実験の結果を理論的に推算する方法について検討する。

吸着工学の分野では、単成分系の吸着データのみから多成分系の破過曲線ないし破過時間を推算する方法がいくつか提案されている⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。著者らはそれらの研究を参考にして、地下水中の核種移行は吸着・イオン交換機構が複雑でデータの完備は期待できないことを考慮して、未知パラメータの数が極力少なく済むような推算法を採用した。吸着が起こっている吸着帯における核種 i の物質収支は、次のように与えられる。

$$u \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + \gamma \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) + \varepsilon \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right) = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (1)$$

多成分吸着に焦点をしばらくしているので、計算の複雑さと未知パラメータ D の決定の困難さを避け、右辺は無視できるものとする。変数変換 $\theta = t - z\varepsilon/u$ により、(1) 式は(1')式に簡単化される。

$$u \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + \gamma \left(\frac{\partial q_i}{\partial \theta} \right) = 0 \quad (1')$$

ほとんどの核種移行モデルで、 q_i と C_i の間には瞬間平衡が成立していると仮定されているが、ここでは次の速度式を考慮する。

$$\gamma \left(\frac{\partial q_i}{\partial \theta} \right) = (K_{Fa})_i (C_i - C_i^*) \quad (2)$$

$$= (K_{ia})_i (q_i^* - q_i) \quad (2')$$

土壌と地下水間での核種の平衡関係は Henry タイプの(3)式が用いられているが、この式では共存成分の影響を表現することはできない。

$$q_i = Kd \cdot C_i^* \quad (3)$$

それを補正するために、分配係数 Kd を共存成分などの関数としてデータフィッティングにより経験的に設定する方法が提案されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。しかし、この補

正は新しい共存成分を追加して考慮する場合、基礎実験とフィッティングをやり直さねばならず、その拡張には困難が伴う。

ここでは、より一般的な Freundlich タイプの(3')式を用いる。

$$q_i = k_i (C_i^*)^{1/n_i} \quad (3')$$

実際、Co, Sr, Cs イオンについて 10^{-8} mol/l 以上の濃度では Henry タイプの式は不適当で、 $n_i > 1$ という実験結果が報告されている⁽⁶⁾。(3')式におけるパラメータ k_i, n_i は成分 i について決定され、他の共存成分には無関係である。

(1')~(3')式を連立することにより C_i, q_i は場所と時間について解くことができる。しかし、共存成分が存在する場合すなわち N 成分系の場合、 $q_i (i=1, 2, \dots, N)$ を与えて $C_i^* (i=1, 2, \dots, N)$ を推定する必要がある。幸運にも Radke & Prausnitz の推算法⁽¹²⁾はこの計算を可能にする。この推算法は C_i^* を与えて繰返し計算により q_i を求める方法であるが、(2)式を採用する場合は q_i を与えて C_i^* を求めることになり、以下のように繰返しのない計算となって都合がよい。

$$\left. \begin{array}{l} 1: q_i (i=1, 2, \dots, N) \text{ を与える。} \\ 2: z_i = q_i / q_r, \text{ ただし } q_r = \sum_{i=1}^N q_i \text{ の計算} \\ 3: PA/RT = q_r \sum_{i=1}^N n_i z_i \\ 4: C_i^* = z_i \left(\frac{PA/RT}{k_i n_i} \right)^{n_i} \end{array} \right\} \quad (4)$$

ただし、1~4 においては q_i, k_i の単位は mmol/g, C_i^* の単位は mmol/l である。

かくして(1), (2)式を Z と θ について差分化し(4)式を用いて数値計算を行うことにより、多成分系の破過曲線の推算が可能になった。

以上の計算モデルの中で重要かつ決定の難しいパラメータは、(2)式中の $(K_{Fa})_i$ と(3)式中の k_i, n_i である。後者の k_i, n_i は各成分ごとにカラムおよびバッチテストにより決定可能であり、すでに Fig. 1 (a)~(c) に与えられている。 $(K_{Fa})_i$ については理論的に推算する方法および破過曲線から実験的に求める方法がある⁽¹³⁾。ここでは、単成分のデータは利用可能であることを前提としているので、後者の方法に基づき Fig. 2 の単成分系の破過曲線と数値解との比較により得られる平均的な $(K_{Fa})_i$ 値を採用した。その値は Table 1 の第 4 欄に示してある。

以上のパラメータの値を用いて 1, 2, 3 成分系について計算した結果が Figs. 2~4 の実線で示される。

Fig. 2 の単成分系は $(K_{Fa})_i$ を実験的に決定しているので実験値と計算値は大略一致している。単成分系の $(K_{Fa})_i$ をそのまま 2, 3 成分系にも転用して Co-Sr 系, Co-Sr-Cs 系について破過曲線を計算した結果が、それぞれ Fig. 3, 4 の実線で示される。Fig. 3 の場合、Radke & Prausnitz 法により Sr の破過時間の短縮がよい精度で計算されていることがわかる。さらに、Fig. 4 の場合も Sr および Cs の破過時間の短縮が良好に推算されていることがわかる。

速度式として(2')式を用いた場合も計算したが、大略(2)式の場合と同様の結果が得られた。

Radke & Prausnitz 法は活性炭についての吸着を対象にしたもので、吸着のみならずイオン交換その他、複雑な現象の起こっている地下水と土壌系に対しては

希薄理想溶液の仮定が理論的には成立しないので、この方法の適用は厳密には矛盾がある。しかし、平衡式として用いている Freundlich の式は複雑な吸着機構をうまく近似表現できる特長があり、多成分系の吸着平衡が精度よく推算されているものと考えられる。

最後に、破過曲線推算の基礎になっている 3 つのパラメータ $k_i, n_i, (K_{Fa})_i$ の値を変動させ、Co-Sr 2 成分系における破過曲線への影響を調べた結果が Fig. 5 である。横軸は Fig. 3 の計算に用いた Co の $k_i, n_i, (K_{Fa})_i$ の値を基準として $\pm 10\%$ 変動させたことを意味している。縦軸はその場合の V_B および V_E の変化を示している。いずれの影響も無視できないが、 n_i の変動が特に大きく影響することがわかる。その他の核種、系についても同様の結果が得られている。

Fig. 5 Sensitivity analysis of breakthrough curves

IV. 結 言

本報では、同一核種でも共存成分がある場合とない場合とでは、破過曲線ないし破過時間が著しく異なることをカラム実験により確かめた。また、多成分吸着理論に基づいて多成分系の破過曲線の推算を試み、実験結果との良好な一致が得られた。

核種共存の土壌の吸着特性への影響については、Henry タイプの吸着平衡式中の分配係数を共存核種濃度などの関数とした経験式がいくつか提案されている。しかし、これは共存核種が変わったり新たに追加されたりするたびにかなりの実験を必要とする。これ

に対して本方法は、単成分吸着データのみから計算できるので、必要なデータ数はこれまでの分配係数の経験式による場合よりはるかに少なく済むことは明らかである。

本報では、試料として秋田県尾去沢の川砂という特定地域のものをを用いているが、その特性を吸着理論に基づいたパラメータで表現しているので、本方法の一般性は失われないと考える。しかし、さらに種々の土壌について検討し、特に多成分系破過曲線推算の基礎となっている Radke & Prausnitz 法の適用限界について調査する必要がある。

そして、(1)式の右辺については、レイノルズ数が

10以下でも影響は無視できるという報告⁽¹⁴⁾があるが、本実験ではレイノルズ数は約 10^{-2} であり、その影響についても検討が必要である。また、Co-Sr-Cs系の低濃度領域での検討、地下水中および土壌中のCa, Mgなどの扱いについても今後検討する予定である。

〔記号〕

- A: 吸着剤単位重量当りの吸着全表面積
 C_i : 成分 i の濃度
 C_i^* : q_i と平衡な液濃度
D: 混合拡散係数
 $(K_{Fa})_i$: 成分 i の水相基準の総括物質移動容量係数
 $(K_{La})_i$: 成分 i の吸着相基準の総括物質移動容量係数
 K_d : 分配係数, P : 表面圧
 q_i : 成分 i の吸着量, q_i^* : C_i に平衡な吸着量
R: 気体定数, T : 絶対温度
 t : 時間, u : 線流速
 V_B : $C/C_0=0.1$ となる流出量
 V_B : $C/C_0=0.9$ となる流出量
 z : 吸着剤充填層高, z_i : 成分 i のモル分率
 γ : 吸着剤充填密度, ε : 空間率

本実験に協力された足立和彦, 金子隆一, 佐藤真一, 鈴木重則, 稲川貴穂の5氏および数値計算に協力された大岡誠司, 北野正史の両氏に感謝する。

—参考文献—

- (1) 井上頼輝, 森澤真輔: 原子力誌, 18(5), 304 (1976).
- (2) 福井正美: 保健物理, 16, 111 (1981).
- (3) CODELL, R.B., et al.: "Management of Low-Level Radioactive Waste", Vol. 2, 1193 (1979), Pergamon Press.
- (4) 井上頼輝, 森澤真輔: 原子力誌, 18(8), 524 (1976).
- (5) RELYEA, J.F., et al.: PNL-3349, (1980).
- (6) 筒井天尊, 西牧研社: 保健物理, 10, 203 (1975).
- (7) SERNE, R.J.: PNL-SA-6957, (1977).
- (8) 武部慎一, 松鶴秀夫, 和達嘉樹: JAERI-memo 7203, (1977).
- (9) COONEY, D.O., et al.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 123 (1972).
- (10) TAKEUCHI, Y., et al.: J. Chem. Eng. Jpn., 11, 458 (1978).
- (11) HSIEH, J.S.C., et al.: AIChE J., 23, 263 (1977).
- (12) RADKE, C.J., PRAUSNITZ, J.M.: *ibid.*, 18, 761 (1972).
- (13) 北川 浩, 鈴木謙一郎: "吸着の基礎と設計", p.85 (1977), 槇書店.
- (14) MANSOUR, A., et al.: AIChE J., 28, 765 (1982).

◎日本学術会議第13期会員選挙◎

日本学術会議第13期会員選挙は、さる6月20日開催の第90回総会(臨時)で選挙日程変更が決定され、次の日程で行われます。

(選挙日程)

- 有権者名簿縦覧 8月17～26日
- 立候補受付 8月27日～9月10日
- 候補者公示 10月1日まで
- 投票用紙発送 11月中旬～下旬
- 選挙期日(投票締切日) 12月19日

会員を選挙し、会員に選挙されるためには、日本学術会議の「有権者名簿」に登録されなければなりません。この選挙について次のことに留意して下さい。

1. 今回の選挙期日(投票の締切日)は昭和58年12月19日です。
2. 有権者は、氏名、住所(住居表示の変更を含む)、勤務機関および職名、勤務地等のいずれかに異動があったときは「有権者異動届」をすみやかに提出して下さい。これを怠ると有権者の権利を行使できないことがあります。

なお、選挙管理委員会が登録用カード記載の住所に選挙投票用紙を発送しても、郵便局から住所不明等で返戻された場合には有権者名簿から削除され

ますのでご承知下さい。

(選挙説明書は本会事務局にあります。)

〔追記〕 現在国会で継続審議中の「日本学術会議法の一部を改正する法律(案)」が、臨時国会で成立した場合には、今回実施する第13期の日本学術会議会員選挙の執行が、中止される事態もありますので、留意を願います。

エネルギー特別研究(核融合)

(文部省科学研究費補助金)

昭和55～57年度研究成果報告会

主催 エネルギー特別研究(核融合)総合総括班

と き 8月23日(火)～25日(木) 9:30～17:00

ところ 学士会館(一ツ橋), 如水会館

内容項目 核融合材料およびプラズマ-壁相互作用
 トリチウム理工学および生物影響
 炉心プラズマ制御の基礎
 超電導マグネットの開発
 核融合炉設計と評価

「一般公開」(無料)です。自由にご参加下さい。

連絡先 (〒152)東京都目黒区大岡山2-12-1

東工大・原子炉研 河村和孝

(Tel. 03-726-1111, 内3067)