

飽和砂層内におけるCsおよびSrイオンの
吸着モデルに関する研究STUDIES ON THE SORPTION MODEL OF Cs AND Sr ION THROUGH
A SATURATED SANDY LAYER

福井正美*・桂山幸典**

By Masami FUKUI and Kosuke KATSURAYAMA

1. 概 要

(1) ま え が き

原子力施設や R.I. 取扱い施設などから放出される放射性物質が一般の浅層地下水や河川水中に混入し、環境汚染を生ずることは予想し難い。しかしながら、深層への放射性廃液の処分や、災害事故などにより廃棄物の保管施設や処理設備から放射性物質が環境中に漏出することが考えられ、この時土壌水中における放射性核種の挙動が問題となる。このような自然環境を対象とする研究では、多くの分野に関する研究とその成果の総合化が必要である。特に土壌水中におけるイオンの挙動に関する場合には、その自然現象の機構の複雑さから、広範囲に及ぶ環境汚染を対象にすれば、地質の種類や構造、地下水の流向や流速およびその水位変動、降雨強度や流出パターンなど多くの環境条件とその変動の問題がある。したがって、このような研究分野においては、複雑な自然現象をいくつかの比較的単純な現象に分離し、モデル化して、まず個々の現象を解明して分離とモデル化の仮定に基づく誤差の低減化を試みることや、個々の現象の数理モデルを作成し、それらを総合する方向での研究などが必要であろう。

(2) 本研究の目的と概要

ここではまず、上述したような単純化した現象の1つとして、地下帯水層を対象にし、飽和砂層内における放射性物質の挙動を研究する。従来、こうした研究には、種々の粘土鉱物あるいは土壌に対するイオンまたは分子の吸着特性を調べるためのバッチ法や、土壌水中におけるそれらの易動度や吸着分布を測定するためにカラム法

などが用いられており、その結果、種々の粘土鉱物に対するCsイオンやSrイオンの親和性^{1)~3)}や、それらの吸着に際して競合する他のイオンの影響^{4)~7)}ならびにそれらの土壌中における易動度^{8),9)}などに関する研究が報告されている。しかしながら、一般の環境土壌には種々の粘土鉱物が個々の比率で含まれており、単一の粘土鉱物に対する吸着特性の結果をそのまま適用することができない。また粘土鉱物の種類に対してだけでなく、その構成粒子の幾可学的構造によっても吸着特性が変化するから、特殊な土壌に対する研究の積み重ねも重要である。

さて、一般の環境土壌においては砂層での地下水の流れが速いと考えられることから、そのような地層における核種の挙動を研究する目的で、はじめに細砂に対するCs⁺の吸着特性をバッチ法で検討した。通常、このような方法により固、液両相における静的な吸着の分配関係から得られる等温吸着線が、砂層のような多孔性媒質内を流動する溶質の吸着モデル式として用いられる場合が多い^{10),11)}。しかしながら、間隙水の流速が 1×10^{-4} cm/sec と非常に遅くて、吸着速度から考えても十分に固、液両相間における平衡関係が成り立っていると考えられる場合の溶質の挙動が、等温吸着線を用いた吸着モデルによって予測できないという報告もなされている¹²⁾。そのため、カラム法により、はじめに濃度や流速および脱離液条件などを変えて破過曲線を求め、吸着の機構を実験的に検討した。さらに、これらの実験結果を理論的に説明するために、従来の吸着モデルや、さらに新しいモデルを用いて、砂層内におけるCsイオンの挙動を検討した。

2. バッチ法によるCs⁺の砂への吸着特性について

(1) 実験方法

バッチ法で分配係数を測定する場合、液容量と吸着材

* 正会員 工修 京都大学原子炉実験所 助手

** 農博 京都大学原子炉実験所 教授

重量との比率や、吸着時間、攪拌条件による影響が問題となる。そこで一見して簡単なようにみられるパッチ法により得られる実験結果を検討する場合でも、実験条件を統一して行う必要がある。吸着材としては細砂（粒子径 0.05~0.25 mm）である豊浦標準砂（平均径 0.223 mm）を用いた。液容量と砂重量は、通常、それぞれ 100 ml と 1 g として用い、これらを共栓付ガラスフラスコ内に入れて吸着実験を行った。パッチ内において、固、液相が接触する吸着時間は、カオリナイト、イライト、モンモリロナイトなどの粘土鉱物に対する 1 価や 2 価のカチオンの交換吸着が、高々

1000 秒程度で平衡に達するとの結果から、初期の 15 分間はテフロン攪拌子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、その後静置して 3 時間とした。そして上澄液濃度と初期濃度および砂、液量の関係から、分配係数を求めた。しかし、なお吸着現象が進行する様相を示したので、通常は 7 日間静置したあとで分配係数を求めた。な

お、7 日間でガラス容器に吸着されることに基づく上層液濃度の誤差は、吸着材を入れないブランク実験の結果から補正したが、その程度は数%であった。

Cs⁺ 濃度はキャリアフリー状の ¹³⁷Cs を、放射能濃度がほぼ $1 \times 10^{-2} \mu\text{Ci/ml}$ となるように調整して原液とし、上澄液は 0.5 ml を採取して 2 π ガスフローカウン

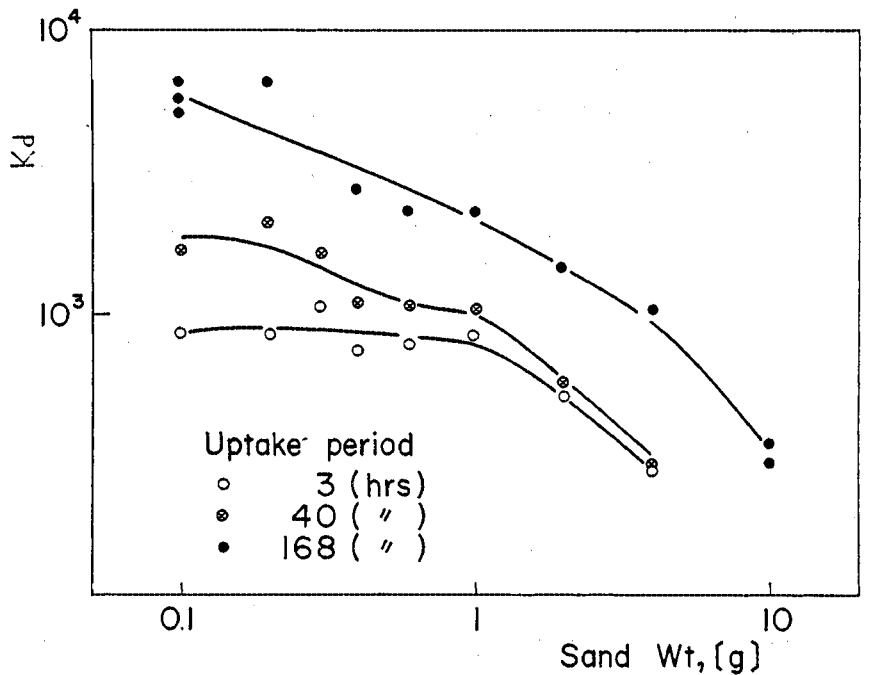


Fig. 1 The effect of sand weight on the distribution factor of carrier-free ¹³⁷Cs.

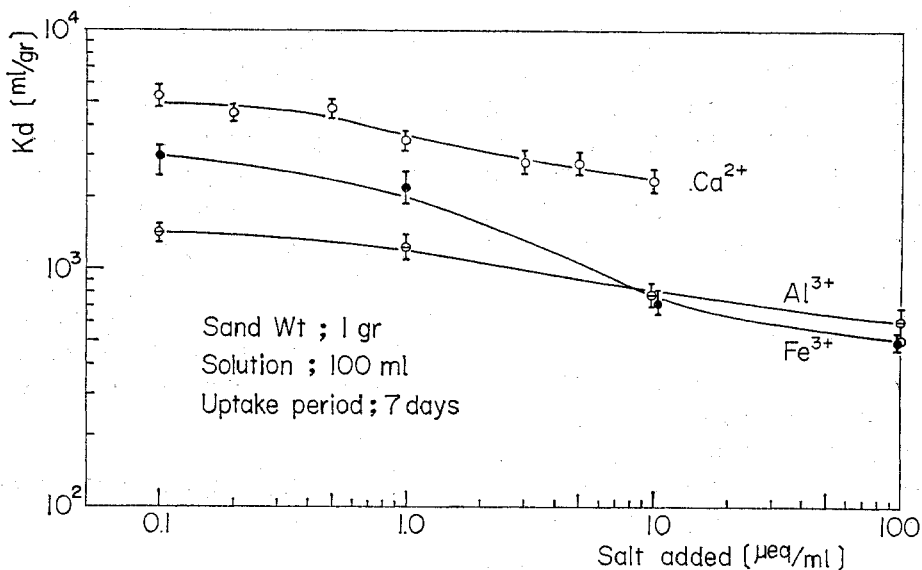


Fig. 2 The effect of multivalent cation concentration on the distribution factor of carrier-free ¹³⁷Cs.

ターにより測定した。また細砂への ^{137}Cs の吸着に及ぼす共存イオンの影響を、 NaCl , KCl , NH_4Cl , HCl , FeSO_4 , CaCl_2 , AlCl_3 などの塩を用いて $10^{-4}\sim 10^{-1}$ meq/ml の濃度範囲で調べた。さらに、 ^{137}Cs の安定同位元素についても $10^{-6}\sim 10^{-3}$ meq/ml の濃度範囲で分配係数の変化をみた。

(2) 実験結果および考察

a) パッチ実験方法に伴う分配係数値の変化

Fig. 1 に示す結果はパッチ内液容量を 100 ml と一定にして砂量を 0.1~10 g まで変えた時の ^{137}Cs の分配係数値を、それぞれ 3, 40, 168 時間の吸着時間後に求めたものである。これから明らかなように、砂量を 2 桁変えた場合、分配係数値は 1 桁ほど変化する。そして吸着時間が比較的短い 3 時間の場合だけ砂量が 0.1~1.0 g の範囲内ではほぼ一定な値を示しているが、1.0 g 以上の細砂を 100 ml の液量に添加した場合は、同じ吸着時間でも分配係数は小さくなる。この原因としては、パッチ内細砂、液両相の搅拌混合を、濁りの影響をさけるため 15 分間だけしか行っていないので、3 時間の吸着時間では 1.0 g 以上の細砂の場合は液相中の ^{137}Cs との接触が充分ではなかったこと、および砂量の多い実験では搅拌により若干の濁りを生じ、採水時に浮遊している微少な粘土鉱物に吸着されるイオンにより液相濃度が高められる結果、分配係数値が低く算出されたことなどが考えられる。また 1.0 g 以下の砂量域で 3 時間の吸着時間の場合に分配係数値が一定の値を示すのは、比較的吸着が速く平衡に達する部分がヘンリー型の吸着に従うためであると考えられる。また、吸着時間が長くなるにつれてこの関係が保たれなくなる原因は、拡散により細砂の細孔内に吸着される ^{137}Cs の割合が増加する結果、分配係数が大きくなるが、その程度が細孔内の ^{137}Cs の濃度と外部溶液中における濃度との勾配に基づくため、砂量が多くて同じ吸着時間に対してでも外部液濃度が薄くなり、かつ濃度勾配が小さくなるパッチでは、相対的に吸着量が少なくなり分配係数値が小さく算出されるものと考えられる。

以上のことから、豊浦砂に対する ^{137}Cs の吸着現象では、平衡に達するまで非常に長時間を要することから、パッチ法により分配係数値を求めようとする場合、固、液相の接触時間を充分に長くすることや吸着材と液容量との比率を一定に行う必要のあることなどが明らかになった。

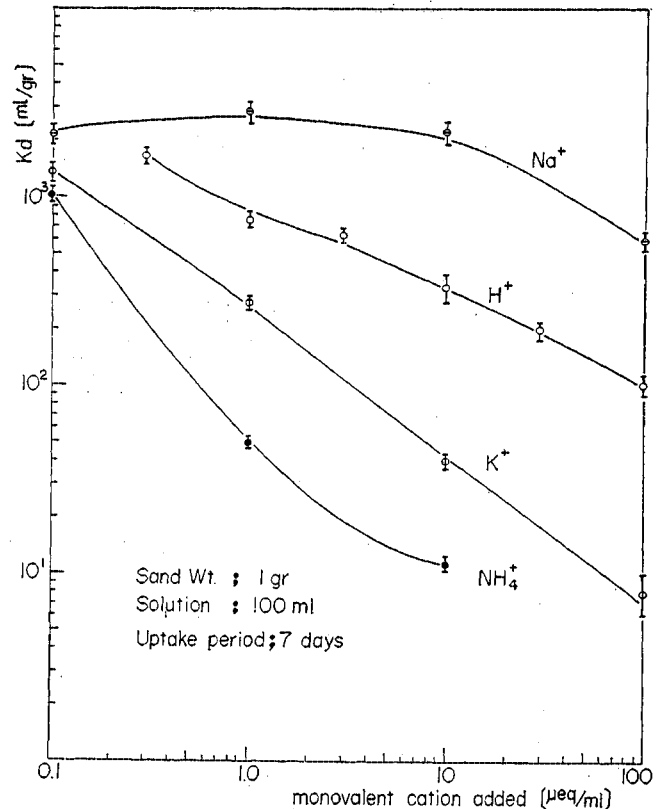


Fig. 3 The effect of monovalent cation concentration on the distribution factor of carrier-free ^{137}Cs .

b) 共存イオンの吸着阻害作用

Fig. 2 は、土壌の構成物質である Al, Fe, Ca などの液相濃度変化に伴う Cs の分配係数値の変化をみたものである。これらの実験においてパッチ内の初期 pH は 5~6 の範囲であった。Fe については、 $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ をパッチ内へ添加後、2~3 日経過すれば 2 価から 3 価に酸化され、初期には、ほぼ無色であったものが、高濃度になるにつれて褐色状に着色してきた。共存イオンの Cs^+ に対する吸着阻害作用の程度は、Cs と等価でないものでは $0.1\sim 10 \mu\text{eq/ml}$ で、 $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Ca}$ の順位になり、イオン交換樹脂に関する研究¹³⁾の結果と類似して、価数の大きいイオンの影響が強いことが確かめられた。10 および $100 \mu\text{eq/ml}$ の範囲において、Fe の分配係数値の減少の傾向が大きくなっているのは、前述したように着色している高分子状にコロイド化した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に Cs^+ が吸着、もしくは捕獲されたり、沈殿した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ により砂が被覆され、吸着に有効な面積が減少した結果、液相濃度が高められたためと考えられる。

Fig. 3 は、 Cs^+ と等価のイオンを濃度を変えて共存させた場合の Cs^+ の Kd 値の変化をみたものであるが、 $0.1\sim 100 \mu\text{eq/ml}$ の濃度範囲において、それらの阻

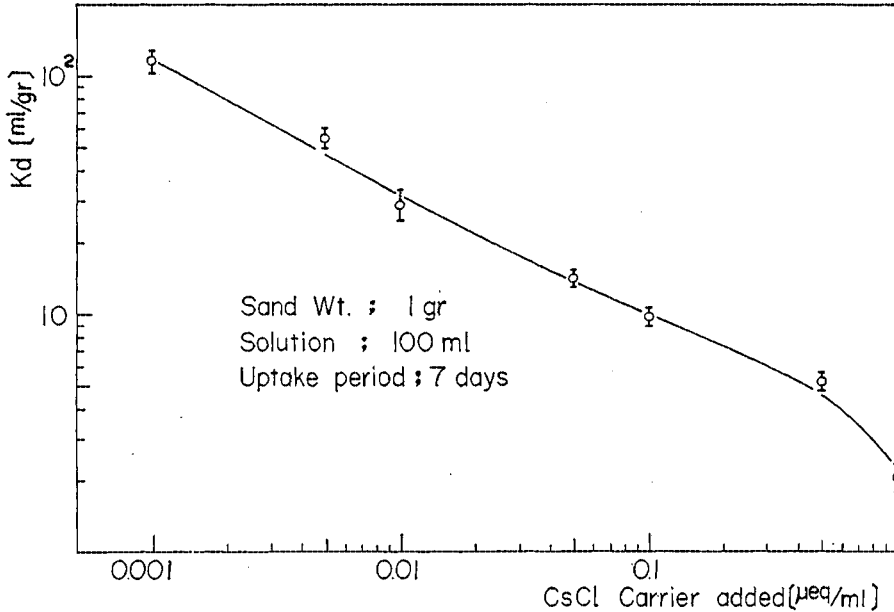


Fig. 4 The effect of carrier salt concentration on the distribution factor of carrier-free ^{137}Cs .

害作用の程度の順は、 $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+$ となり、イオン半径の大きさの順位に従っている。イオン半径は Cs^+ 1.65, NH_4^+ 1.48, K^+ 1.33, Na^+ 0.97 Å⁽⁴⁾ であるが、イオン半径の小さいものほどその電場の強さは大きいので、水分子間の水素結合にうちかかってイオンの方に水分子を配向させる傾向が大きい⁽⁵⁾。したがって多くの水分子が水和される結果となり、結局、そのイオン半径が小さいものは、水和半径が大きくなる。そのため、Cs イオンと共存した場合、他の1価イオンの交換力が弱くなり、したがって阻害の程度も低くなる。また同濃度での K_d 値から比較すると、Fig. 2 にみられる多価イオンの場合よりも、Na を除いた1価イオンのほうがその K_d 値に及ぼす影響は顕著である。したがって、Cs イオンの細砂に対する吸着にはイオンの電荷数よりも、イオン半径のほうが、より効果的であることが明らかとなった。このような研究には、特定の粘土鉱物に対して、 NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} と、 Cs^+ の競合吸着に関して、類似した結果が得られている⁽⁵⁾。

Fig. 4 は、安定な Cs イオンを担体として共存させた時の、濃度変化に伴う K_d 値の変化をみたものである。前述した共存

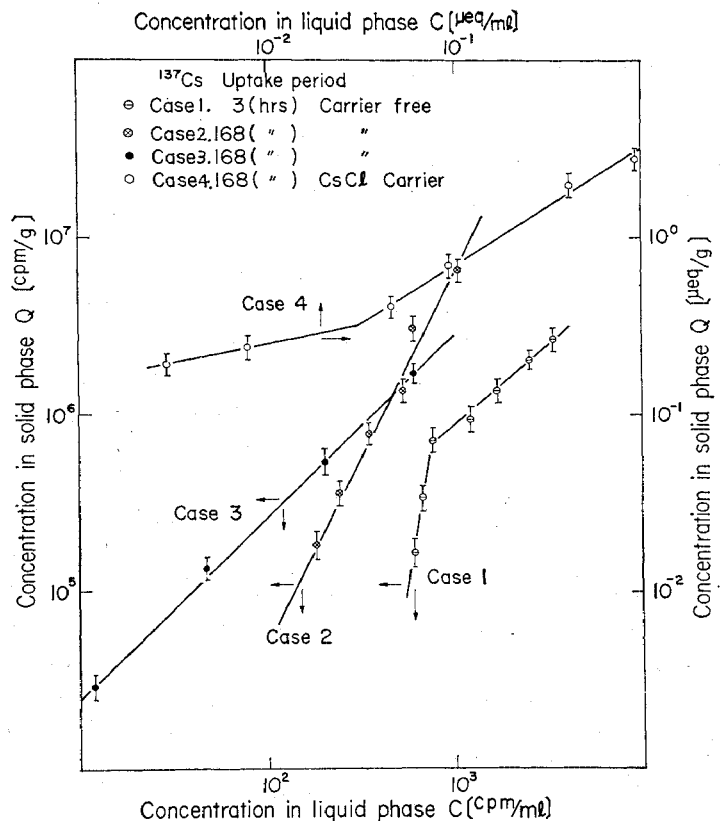


Fig. 5 The relation between equilibrium concentration in liquid and solid phase.

イオンの中でも阻害作用の最も大きな NH_4^+ の場合は、その濃度が 10^{-4} N 濃度で K_d 値は 1000 であったが、同濃度の安定な Cs イオンが共存する場合は 10 であり、同位元素の ^{137}Cs の吸着に及ぼす影響の大きいことがわかる。

c) 細砂に対する Cs イオンの等温吸着線

Fig. 5 には、砂量を変えて K_d 値を求めた場合の固、液相濃度から得た、吸着時間が 3 時間 (Case 1) と 168 時間 (Case 2) の等温吸着線、そして砂量を 1 g と一定にして Cs 濃度を変えた場合の等温吸着線を、無担体状で放射性核種濃度 (Case 3) と担体濃度 (Case 4) を変えた場合につき示した。はじめに、Case 1 の場合は、砂と液の接触が充分に行われる砂量の範囲ではヘンリー型の吸着関係が得られるが、液量 100 ml に対して 1 g 以上の砂が使われると液の濁りや不純物が影響するためか比例関係が得られず、屈曲点がゆらされる。また、Case 2 の場合は、静置時間が長いので、固液相間の接触効果の悪さや濁りによる屈曲点はみられないが、一定の時間において、拡散による吸着フラックスは、砂量が少なくて液相濃度が高い場合のほうが大きいので、単位砂量あたりに吸着される量が多いことと、砂量が多いほど攪拌による濁りの影響や不純物の存在により Cs イオンの吸着が妨げられるから、単位砂量あたりの吸着量は少なくなること、などの実験条件により、ヘンリー型の等温吸着線は得られないところが明らかになった。そこで、砂量を 1 g と一定にして、 ^{137}Cs 濃度をほぼ $10^{-3} \sim 10^{-1}$ $\mu\text{Ci/ml}$ の範囲で変化させた場合 (Case 3) は、ヘンリー型の吸着線が得られた。次に、砂量と液容量を Case 3 と同一にして、 ^{137}Cs の安定同位元素の液濃度を変えて得た Case 4 の等温吸着線は、 $0.05 \sim 1 \mu\text{eq/ml}$ 液濃度範囲では $Q = k \cdot C^{0.65}$ なるフロイドリッヒ型の等温

吸着線で近似されるが、これは細砂に対する吸着現象が高濃度側で飽和に近づくことを考えれば当然のことである。また $0.05 \mu\text{eq/ml}$ 以下では前述した等温線により外挿される値以上に吸着される現象がみられるのは、高濃度域ではほぼ飽和状態になっていた内部吸着量が、低濃度域では飽和に達しておらず、拡散により内部に吸着される量が増加するためと考えられる。

3. 飽和砂層カラムによる Sr および Cs イオンの挙動について

(1) 実験方法

カラム実験装置としては貯留槽から放射性溶液を微量定流量ポンプを通してカラムの下部へ導き、カラム内で流向を上向きにし、出口側に設置したフランクシオンコレクターにより採水した。通常行われている自然流下方式では、筆者らの経験では砂層内で目づまりが生じたり、貯留槽の水圧変化などで流速が変動し、正解な破過曲線が描けない。カラムは透明塩化ビニル製で、内径 2 cm、長さ 22 cm のものを用いた。充填材としてはバッチ実験で用いたのと同じ豊浦標準砂を用いた。この 100 g を飽和状態で 20 cm に充填すると、その砂層内の間隙水量は 26.4 ml となる。コレクターによる採取量は、このカラム間隙水量 (以下 v) の 1/2 を 1 フラクションに設定して採水した。予備実験的に行った破過曲線の結果から、Ca イオン液でコンディショニングしたほうが、しない場合よりその他の条件が同じでも、その立ち上り点が高いことが判明したので、条件を一定にする目的と、通常地下水中に存在する Ca イオンが数十 ppm であることから、 $1 \mu\text{eq/ml}$ (20 ppm Ca) の塩化カルシウム溶液をほぼ 1 l 通水してコンディショニングを行っ

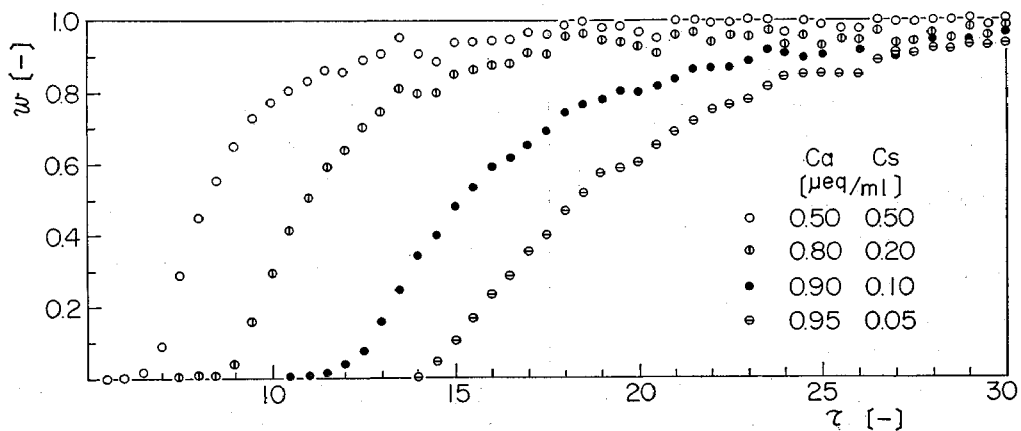


Fig. 6 The breakthrough curves of four kinds of Cs concentration obtained for 20 cm column packed with Toyoura fine sand. The normalized concentrations are plotted against the effluent volume in terms of pore volume τ .

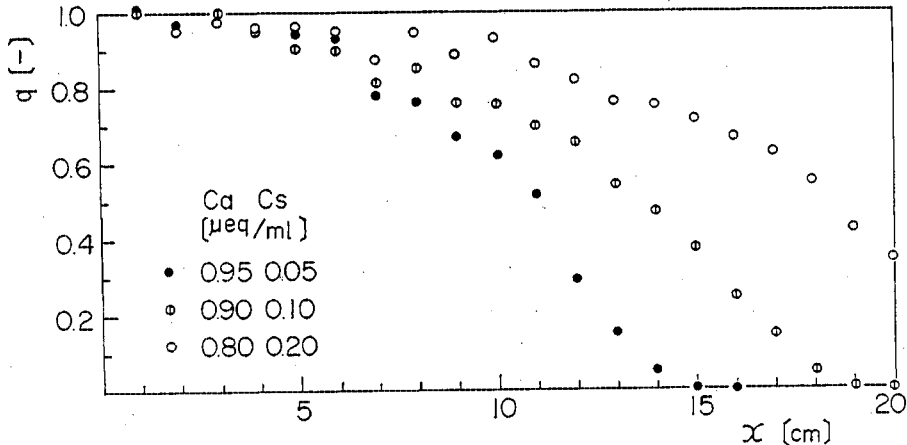


Fig. 7 The normalized Cs concentration profiles on the adsorbed phase obtained for three initial concentrations after 10τ inflow, respectively.

た。これは 100 g の充填砂が有する総陽イオン交換容量のほぼ 2 倍に相当する。

通常、原子炉施設や R.I. 取り扱い施設から排出される、あるいは貯留されている放射性廃液は必ずしも無担体状ではなく、高濃度の共存イオンが含まれていることや、使用済み燃料にしても UO_2 1 トンを 2 MW で 3000 MWD/T まで燃焼させた場合に生ずる核分裂生成物の量が比較的多いこと（たとえば Sr 100 g, Cs 300 g 程度¹⁶⁾）から、液相濃度としては数種の CsCl 濃度で行った。この場合、流入液中の総陽イオン濃度は $CaCl_2$ を共存させ、コンディショニング液と同じ $1 \mu\text{eq/ml}$ に調整されている。また間隙内平均流速は通常 4×10^{-2} cm/sec で行った。破過曲線を求めるための流出水濃度の測定は、1 フラクション中の 10 ml を採水し、ウエル型 NaI シンチレーションカウンターで測定した。また、砂分布の測定は、カラム内の砂を圧出させ 1 cm ごとに 20 分割した砂を自然乾燥させた後、その 1 g 程度を採取して 2π ガスフローカウンターで測定した。

(2) 実験結果および考察

a) 破過曲線および砂層内分布におよぼす流入濃度の影響

Fig. 6 は 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 $\mu\text{eq/ml}$ の CsCl 濃度液を、連続に流入させた場合の破過曲線である。これらを比較すると、低濃度の場合ほどその立ち上りが遅くなり、また流入原液濃度 (C_0) に対する流出液濃度 (C) の比 (以下 w) が 1 に漸近す

るのが遅い。すなわち、高濃度流入液の場合には、固、液両相間における平衡状態が早く達成され、その平衡吸着帯の進行が早いため立ち上りも早くなると考えられる。そこで、次に 0.05, 0.1, 0.2 $\mu\text{eq/ml}$ の濃度の場合について、それぞれを 10τ 流入させた時点での砂層内分布を測定した。その結果を Fig. 7 に示す。縦軸に示される $q[-]$ は、カラムの最下端すなわち流入口での砂層 1 cm における平均固相濃度に対する各距離での平均濃度の比である。これによれば、それぞれの流入流量が同じ 10τ でも、その濃度により規準化した砂層内の

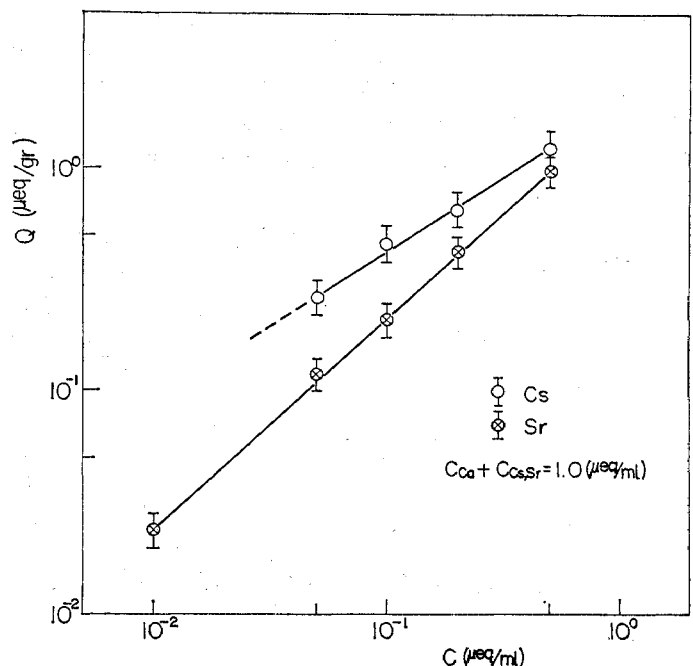


Fig. 8 The cation exchange isotherms of Cs and Sr to Ca obtained for column experiments.

濃度分布の進行度が異なり、したがって、これらの濃度域で液相と固相の間の吸着の比例性が成り立たないことがカラム法でも確かめられた。

さらに、Fig. 6 の結果をもとにして、 $w(C/C_0)$ がほぼ 1 になるまで連続に流入させた破過曲線より固相濃度を算出し、これより得たカラム法による等温吸着線を Fig. 8 に示す。これには ^{85}Sr をトレーサーに用い、同様に求めた SrCl_2 についての結果も併記してある。Sr イオンの場合は液相における総陽イオン量が $1 \mu\text{eq/ml}$ と一定条件のもとで、ほぼヘンリー型の等温吸着線を示すが、Cs イオンの場合は $0.05 \sim 0.5 \mu\text{eq/ml}$ の濃度域においては Fig. 5 の Case 4 でみられたようなフレンドリッヒ型の等温吸着線がカラム法による場合でも得られた。これは定数の選び方次第ではラングミュア型にでも適用できる。結局、Cs イオンの場合は、バッチ法およびカラム法のどちらの方法によっても $0.05 \sim 0.5 \mu\text{eq/ml}$ の液相濃度域において、等温吸着線がヘン

リー型ではないことが認められた。

破過曲線もしくは砂層内分布を予測するためには濃度フロントの位置以外にその勾配が問題となる。

b) 破過曲線におよぼす流速の影響

濃度フロントの勾配に影響を及ぼす因子としては、間隙内の平均流速が第 1 に考えられる。そして、さらに関連する因子として充填砂層内での拡散や分散ならびに固、液相間における吸着速度などが考えられる。いま、連続に一定濃度を流入させた時のフロントは、間隙内平均流速が遅いほど一定の流下距離に対して滞留時間が長くなり、分子拡散によりフロント勾配は平坦化される。一方、流速が速い場合は、固、液相間における吸着が充分行われないうちに移流により溶質が流下方向へ流出されるから、流速が遅いほどフロント勾配は平坦化される。したがって、勾配が最大になるような流速域が存在することが考えられるが、これに関する論議は別の機会にゆずる。

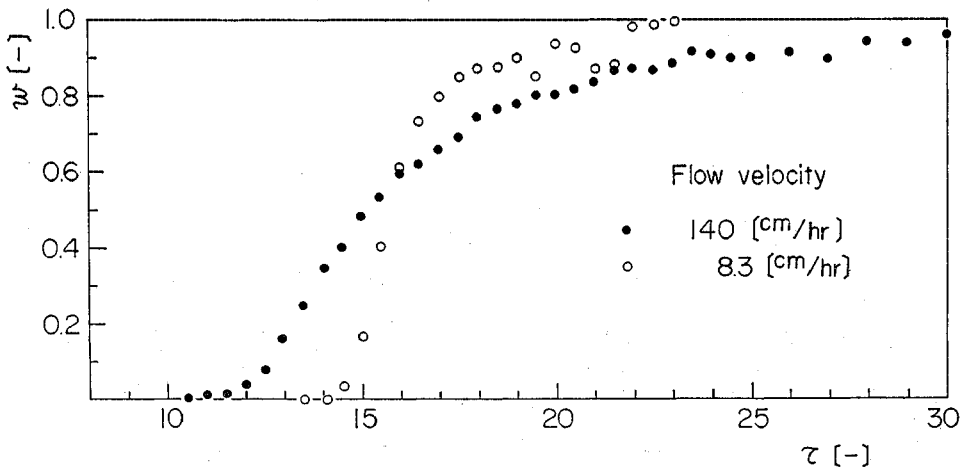


Fig. 9 The effect of average interstitial velocity on breakthrough curve of Cs.

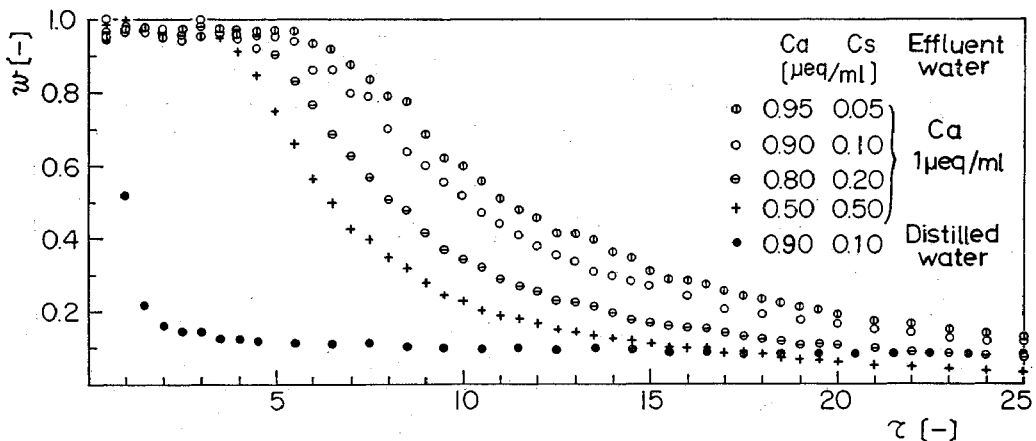


Fig. 10 The effluent curves of Cs ion obtained by the solvents of $1 \mu\text{eq/ml}$ Ca and distilled water.

Fig. 9 は Ca 0.9, Cs 0.1 $\mu\text{eq/ml}$ の混合液を用い、間隙内平均流速が、140, 8.3 cm/hr の場合について、それが破過曲線におよぼす影響の程度をみたものである。これによれば、8.3 cm/hr 程度の流速では拡散による濃度フロントの平坦化は少なく、140 cm/hr の場合に比べて、その勾配は急激である。

以上、(1),(2) では一定濃度連続流入条件に対する破過曲線を求めてきたが、この場合、その濃度フロントは吸着側での結果しか表わされないため、流入境界で任意の濃度が流入するような場合での脱離過程を検討することができない。したがって、次項では一旦、Cs イオンを吸着させたカラムを Ca イオン液あるいは蒸留水を通して流出させた脱離曲線について、Cs イオンの脱離過程を検討する。

c) Cs イオンの脱離過程

Fig. 6 に示した濃度条件と同一条件下で流出液濃度が流入液濃度にほぼ等しくなるまで流入させ、カラムを飽和吸着状態とし、ついで $1 \mu\text{eq/ml}$ の Ca イオン液あるいは蒸留水を通して流出させた結果を Fig. 10 に示す。Ca 濃度が 0.9 $\mu\text{eq/ml}$, Cs 濃度が 0.1 $\mu\text{eq/ml}$ の条件で吸着させた場合については、特にそれを蒸留水で流出させた結果についても黒丸印で示したが、この場合に流出してくる Cs 量は、流出液量が間隙水の 2 倍程度の間 ($\tau \leq 2$) に急激にその濃度比 w は減少する。この部分の Cs 量は蒸留水を通水する前にカラムの間隙に存在していたものであるが、 w の遞減率が非常に小さくなる $\tau > 2$ の時点における流出 Cs 量はイオン交換により溶出されたものではないから、充填材砂の細孔から拡散してきたものと考えられる。一方、上述した場合と同じ濃度条件で吸着させたカラムを、 $1 \mu\text{eq/ml}$ の Ca 液で溶出させた脱離曲線では、この拡散により流出してきた量と、Ca イオンにより交換脱着された量とが重複して流出してくるため、より多くの Cs イオンが溶出さ

れる。したがって、2つの脱離曲線で示される溶出量の差は、Ca との交換作用により脱離された Cs 量と考えられる。結局、充填材砂の細孔内に拡散により移動して収着もしくは吸着される内部収着量は、カラムに吸着された Cs の全量から、上述した Ca により容易に交換されて脱離する量 (Ca イオン液と蒸留水による2つの脱離曲線の差) を差し引くことにより求められる。

以上のことから、細砂に対する Cs イオンの吸着のメカニズムは、バッチ法でも類推されたことであるが、比較的速い交換速度で砂粒子の表面において Ca イオンと交換吸着する過程と、拡散により物理的に細砂の細孔内に収着される遅い過程とに分けて考えられることがカラム法による脱離曲線により確かめられた。このように速度過程の異なる現象が重複してみられることは、パーミキュライトに対する Cs の吸着についてもバッチ実験により知られている¹⁷⁾。そして細砂についても類似した現象がみられるのは、粘土鉱物の幾何学的な構造の類似性によるものと考えられる。

次に4種類の Cs 濃度に対して得られた、 $1 \mu\text{eq/ml}$ の Ca 液による脱離曲線を比較すると、低い流入濃度液で吸着させた場合ほど、その流出濃度比 w が大きい。これは Fig. 6 と合わせて考えれば、低濃度液の場合ほど砂層内での吸着帯の移動速度が遅いことから、脱離側での溶出曲線で w が大きくなるのは当然の結果である。その原因は固、液相間において平衡状態が達成される速度が流入液濃度により異なるためであることは前述した。

次に溶出曲線の脱離過程においてみられた脱離速度の遅い (Tailing) 現象をさらに検討するために、流入波形を連続状態にはせず、矩形波状とし、その流入量や Cs との共存イオンである Ca 濃度を変えて実験を行った。その結果を Fig. 11 に示す。この図に示されるように、矩形波状に流入させたものを $1 \mu\text{eq/ml}$ の Ca 濃

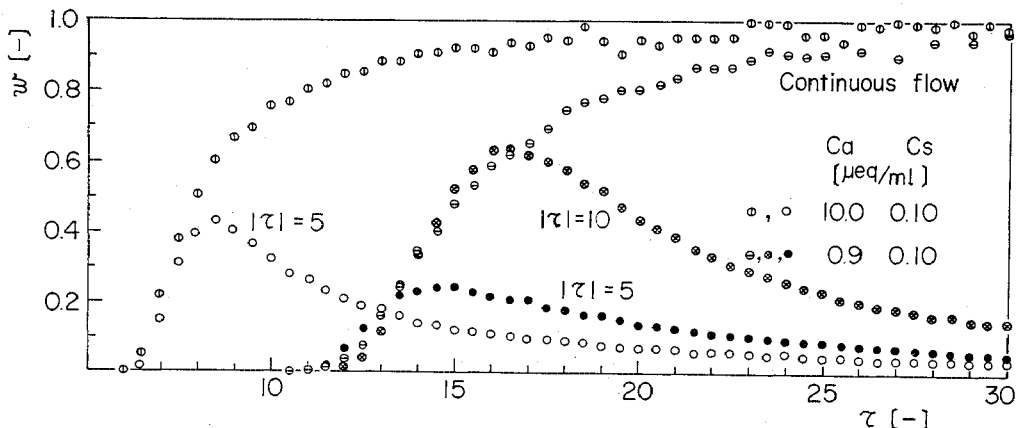


Fig. 11 The difference of breakthrough curve of Cs ion according to the condition of inflow pore volume and coexisted Ca concentration.

度液で流出させると、その溶出曲線は、媒体との吸着現象が生じないトリチウム水の場合にみられるような、溶出曲線のピーク値を示す溶出量を中心とした対称的な形状にはならず、著しい Tailing 現象がみられる。この原因としては、Fig. 10 の実験結果に対する考察にも述べたように、Cs の細砂に対する吸着機構に、Ca イオンと交換されて吸着、脱離される比較的速い外部吸着機構と細砂の細孔内へ拡散により吸着される内部吸着機構とがあるため、交換速度の速い外部吸着部分は Ca イオンによる脱離に際して早く溶出されるが、拡散により砂粒子間の外部間隙水中へ出て移流されるものは溶出が遅いためと考えられる。この時、吸着過程においては砂粒子間の Cs 濃度（流入濃度 C_0 に近い）と、砂粒子内の細孔におけるそれ（初期にはゼロ）との濃度勾配は大きい、脱離過程においては吸着された粒子内細孔における Cs 濃度（未飽和部分が存在して $< C_0$ ）と砂粒子間の外部間隙における濃度（ほぼゼロ）との勾配は小さいため、吸着過程と脱離過程においては単位時間あたりの拡散量が後者の場合のほうが少ない、すなわち脱離速度が小さいので、このことも Tailing 現象の 1 つの原因と考えられる。

また、Fig. 11 において、流入液量が 5τ と 10τ の場合では、流出液濃度のピーク高さがその矩形波流入量の多いほど高くなるのは当然のことである。しかし同じ 5τ の場合でも共存する Ca 濃度液の濃いほうがその破過曲線の立ち上がり点が早くなるのは、砂層内を流動する Cs と Ca イオンの間に生ずる競合吸着現象により、Ca 濃度が高ければ単位砂量あたりに吸着される Cs 量が少なくなり移動速度が大きくなるためである。また、矩形波流が流入してからのある経過時間での砂層内間隙水中における濃度分布については Ca 濃度が高くて単位砂量あたりの Cs の吸着量が少ない場合には、間隙水中における Cs 濃度が当然高くなり、したがって、破過曲線にみられる濃度のピーク値が大きくなる。

以上、主として Cs の飽和砂層内における挙動を砂層内分布や破過曲線について実験的に検討してきたが、次章ではこれらの実験結果に基づき Sr や Cs イオンの挙動を予測するより合理的な理論モデルを構成し、濃度の吸着前面および脱離後面を与える矩形波流入境界条件により得られる実験結果と比較、検討する。

4. Sr および Cs イオンの吸着モデルについて

一般に多孔性媒質内を移動する物質の濃度を表わす基礎式には式 (1) が用いられる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{(1-p) \cdot r}{p} \cdot \frac{\partial Q_A}{\partial t}$$

$$= D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - V \frac{\partial C_A}{\partial x} \dots\dots\dots (1)$$

左辺第 2 項の吸着項のモデルとしては、いま一般的に 3. の結果を考えて表面吸着と内部吸着の 2 段階の過程を考える。

$$\partial Q_A / \partial t = \partial S_A / \partial t + \partial R_A / \partial t$$

前者については Hiester, Vermeulen らの用いたイオン交換速度式 (2) を用い、後者に対してはそれが飽和量は有するが、交換作用に基づくものでないため式 (3) で表わされる Langmuir 型の速度式を考える。

$$\partial S_A / \partial t = k_s' (S_B \cdot C_A - K_s' \cdot C_B \cdot S_A) \dots\dots (2)$$

$$\partial R_A / \partial t = k_I' \{ (R_0 - R_A) \cdot C_A - K_I' \cdot R_A \} \dots (3)$$

$$S_B = S_0 - S_A$$

C_A, C_B : イオン A, B の液相濃度

S_A, R_A, S_0, R_0 : 砂粒子表面および内部の吸着量とその飽和吸着量

Q_A : 単位砂量あたりの砂表面および粒子内部の全吸着量

k_s', k_I' : 反応速度定数

K_s', K_I' : 平衡定数

p, r : 充填砂層内の間隙率と密度

D : 分散係数

V : 間隙内平均流速

式 (2), (3) は非線形方程式であり、式 (1) と連立させた解析解は一般に得られない。そこで Quasilinearization 法を適用し、Crank-Nicolson 法により安定な差分分解を得たが、計算法の詳細については別の機会にゆずる。実験条件から得られ、計算に用いた定数は次のとおりである。

$$p = 0.4[-], \quad r = 2.6[\text{g}/\text{cm}^3], \quad L = 50[\text{cm}]$$

$$V = 4.2 \times 10^{-2}[\text{cm}/\text{sec}], \quad S_0 = 2.5[\mu\text{eq}/\text{g}],$$

$$R_0 = 0.15[\mu\text{eq}/\text{g}]$$

また充填砂層内のメカニカルな分散に関する定数 D/V としては豊浦砂による $^3\text{H}_2\text{O}$ の実験結果から $0.074[\text{cm}]$ が得られている¹⁸⁾。

はじめに Sr イオンの場合について、0.05, 0.1, 0.2, 0.5 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ の原液濃度液を 5τ だけ矩形波状に流入させ、それを $1 \mu\text{eq}/\text{ml}$ の Ca 液で流出させた実験を行い、式 (1) を式 (2) のイオン交換反応だけの速度式に基づくものとして計算¹⁹⁾した結果と比較した。その結果を Fig. 12 に示す。この時、計算条件として $k_s' = 0.0056[\text{cm}^3/\mu\text{eq} \cdot \text{sec}]$ とした。また K' については上述した各濃度に対してのおおの 0.71, 0.83, 0.91, 0.96 とし用いた。Fig. 12 をみれば、Sr イオンの挙動は式 (2) による従来の吸着モデル式により説明されることが明らかである。この場合、わずかではあるが Tailing 現象が示される。これは Cs の場合にみられる Tailing 現

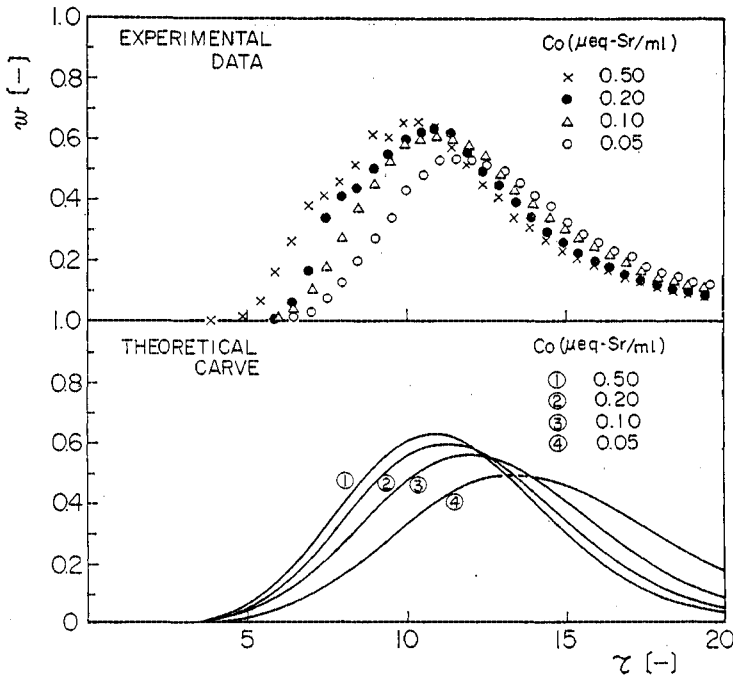


Fig. 12 Experimental and calculated breakthrough curves of Sr ion for various initial concentrations of 5τ inflow. Calculated curves are based on Hiester and Vermeulen's equation.

象とは異なり、砂粒子の外部間隙水中での死空間的な部分に拡散により移動したものの流出が観察されたものと考えられる。Sr イオンが砂粒子の細孔内へ拡散しないで、外部間隙の死空間だけに限られると推定する限拠は、一旦吸着させたカラムを蒸留水で溶離しても、Cs イオンほどの Tailing 現象が示されず、初期にカラム

の間隙水中に存在していた量とほぼ同量の Sr イオンしか流出されないためである。このことから、Sr イオンが砂層内ではイオン交換作用でしか吸着、脱離しないことが確認された。

Cs イオンの吸着モデルに対しては 3. のカラム実験の結果から、Sr イオンの場合とは異なり、さらに細孔内拡散吸着過程の存在が予測されるので、式 (2), (3) を式 (1) と連立させて用いる。いま、原液濃度 $0.05 \mu\text{eq/ml}$ で 10τ 流入させ、 $1 \mu\text{eq/ml}$ の Ca 液で流出させた実験結果につき、ここでとりあげるモデル²⁰⁾と、次のような従来の吸着モデル^{21)~24)}による理論計算の結果とを比較する。

$$Q = KC \text{ (Henry}^{21}) \dots\dots\dots (4)$$

$$Q = K_1 C - K_2 C^2 + K_3 \text{ (Houghton}^{22}) \dots\dots\dots (5)$$

$$\partial Q / \partial t = k(KC - Q) \text{ (Lapidus}^{23}) \dots\dots\dots (6)$$

$$\partial Q / \partial t = k(K_1 C - K_2 C^2 + K_3 - Q) \dots\dots\dots (7)$$

$$\partial Q / \partial t = k\{(Q_0 - Q) \cdot C - K'(C_0 - C) \cdot Q\} \text{ (Hiester}^{24}) \dots\dots\dots (8)$$

式 (4)~(8) の吸着モデルを用いるに際して、矩形波流入濃度の砂層内濃度分布あるいは流出濃度の形状や移動度を変える因子は、式 (4), (5) の擬似平衡を仮定したものではありません。式 (6)~(8) の速度論的な考

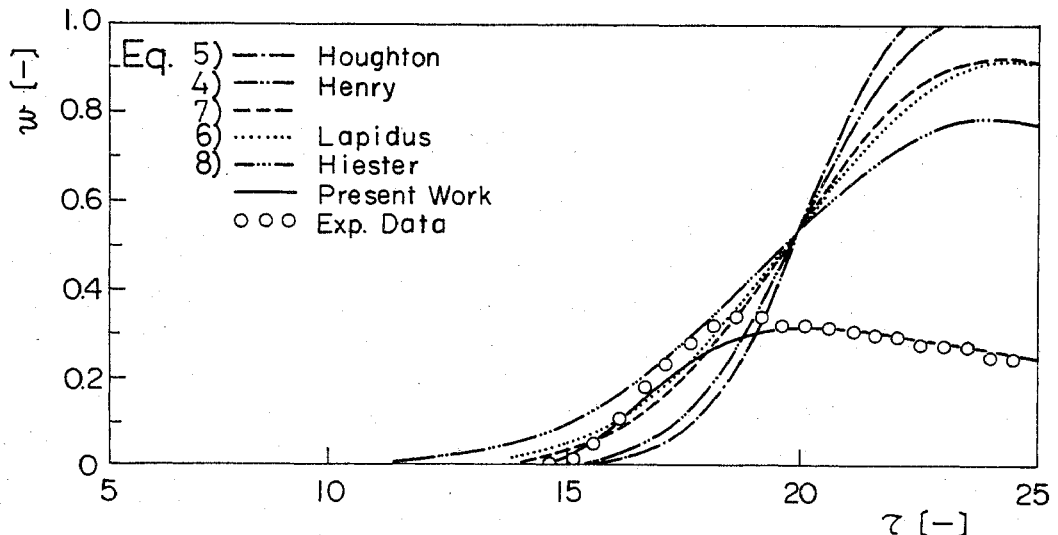


Fig. 13 Comparison of six theoretical reaction models with experimental data for breakthrough curves of Cs.

えを入れたものでは速度定数と平衡定数、さらに各式の等温吸着線の3種類のものである。この中で速度定数についてはこれが、たとえモデルにより異なっても、それは分布形全体を平坦化もしくは尖鋭にするだけであり、分布の形状(たとえば対照性)を変えることはない、ここでは式(6)~(8)につき $k=0.0139$ ($\text{cm}^3/\mu\text{eq}\cdot\text{sec}$)として用いた。また平衡定数についてはそれが分布の移動する速さを変える因子となるため、3.で述べた連続流入条件のカラム実験の結果から得た、原液濃度 $0.05 \mu\text{eq/ml}$ に対し固相の平衡濃度が $0.24 \mu\text{eq/g}$ となるように用いた。すなわち、 $K=4.8$, $K_1=5.0$, $K_2=4.0$, $K_3=0$ などとして用いた。ここで取り上げた2段階の吸着モデルでは、この $0.24 \mu\text{eq/g}$ のうち、内部吸着量 R_0 は、3.(2)e)で述べた方法により得た値 $0.15 \mu\text{eq/g}$ を用いて、 $k_s'=k_f'=0.056[\text{cm}^3/\mu\text{eq}\cdot\text{sec}]$ として計算した。

Fig. 13 に示されたこれらの結果をみれば、式(4),(5)では破過曲線の形状を変える因子が式(1)の分散項のみであり、これによる効果は少ないため他の吸着モデルに比べて尖鋭な形になる。また、式(6),(7),(8)に表わされた速度論的なモデルも速度定数を設定することにより、吸着側の濃度前面および脱離側の濃度後面においても同じ程度に分布が平坦化されるため、Tailing 現象の説明がつかない。他方、分布帯の平均の移動速度が異なるものを重ね合わせるという本研究のモデル化の方法によれば、Cs の移動現象を適確に説明しうる事が明らかである。

最後に、 $0.05, 0.1, 0.2, 0.5 \mu\text{eq/ml}$ の濃度の Cs の原液を 20 cm 長カラムの間隙水の 10 倍量流入させたあと、 $\text{Ca } 1 \mu\text{eq/ml}$ で流出させた場合の破過曲線につき、実験結果と理論計算を比較して Fig. 14 に示す。この場合、各原液濃度に対する固相の平衡吸着濃度は 3.(2)a) に述べたカラム法により得られた値、すなわち低い順から $0.24, 0.38, 0.58, 1.0 \mu\text{eq/g}$ を用い、このうち内部吸着量はイオン交換作用に基づいたものでないから液相濃度によらず一定と考え、3.(2)e)で述べた方法により得た値 $0.15 \mu\text{eq/g}$ を用いて計算した。また速度定数 $k_s' (=k_f')$ としては原液濃度が低い順から $0.139, 0.0278, 0.014, 0.014 \text{ cm}^3/\mu\text{eq}\cdot\text{sec}$ を用いた。これらの結果をみれば、Tailing 効果の程度は平衡状態における表面吸着量と、内部吸着量の比により表わされる

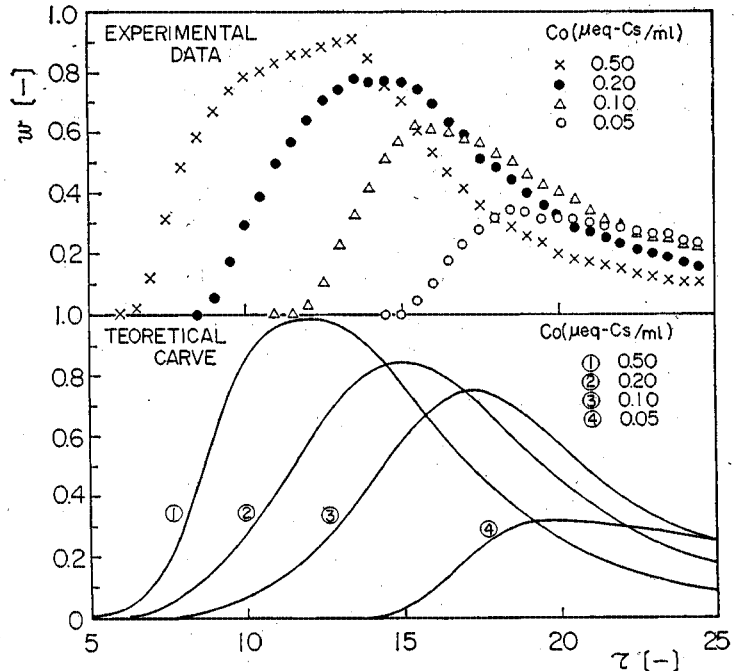


Fig. 14 Experimental and calculated breakthrough curves of Cs for various initial concentrations of 10τ inflow. Calculated curves are based on the model presented in this study.

ものと考えられる。すなわち、液相濃度が高くなるほどイオン交換に基づく外部吸着量が多くなり、一定の飽和量に近づく内部吸着量の外部吸着量に対する比率が小さくなって Tailing 効果も少なくなるが、その現象は Sr の場合に比べれば無視できない。

5. 結 語

以上、バッチ法により Cs^+ の吸着特性を検討し、カラム法による実験結果に基づき飽和砂層内における挙動を2段階吸着モデルにより定式化した。バッチ実験では、 Cs^+ の細砂への吸着に際しては、共存イオンが同じ濃度 ($\mu\text{eq/ml}$) でも多価イオンよりも1価イオンの及ぼす、吸着の阻害作用のほうが大きく、また1価イオンでもそのイオン半径が大きいものほど競合吸着作用が強いことが明らかになった。またカラム実験では、 Cs^+ の吸着機構がイオン交換に基づく吸着速度の速い表面吸着と、砂粒子の細孔へ拡散しその内部に吸着される機構とから成り立つことが推定された。さらにその結果としてみられる破過曲線の Tailing 現象が、本研究で述べた吸着モデルにより説明されることが明らかとなった。

今後はさらに他の媒質や環境条件に対して微視的な実験を行い、現象を説明しうる種々の吸着モデルを構成し、それらを適切に総合することによって土壌水汚染の

予測，解析などを進めることが必要であらう。

最後に本研究を行うにあたり適切な助言とご教示をいただいた京都大学工学部 井上頼輝教授ならびに寺島泰助教授に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) Tamura, T. et al. : Sorption and retention by clay mineral, Ground disposal of radioactive wastes, Proc. Conf. at Berkeley, Calif. 1959, TID-7621 July (1961)
- 2) Tamura, T. and D.G. Jacobs, Health Phys. 2, p. 391, 1960.
- 3) Tamura, T. : Fundamental studies of minerals, Waste Treatment and Disposal progress report for April and May, 1961, CF-61-7-3 (1961).
- 4) Mitry, E., et al. : Further studies on the uptake of longlived fission products on some clays from the United Arab Republic with a view to eventual ground disposal, IAEA. Peaceful Use of Atomic Energy, SM-71/63 (C), 1963.
- 5) Naylor, D.V. and R. Overstreet : Sodium-calcium exchange behavior in organic soils, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 33, p. 848-851, 1969.
- 6) Jacson, W.A., D. Craig and H.M. Lugo : Effects of various on cesium uptake from soils and clay suspensions, Soil Sci. 99, No. 5, pp. 345-354, 1965.
- 7) Mclean, E.O. and E.J. Owen : Effects of pH on the contributions of organic matter and clay to soil cation exchange capacities, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 33, pp. 855-858, 1969.
- 8) Coleman, N.T., R.J. Lewis and D. Craig : Sorption of cesium by soils and its displacement by salt solutions, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 27, pp. 290-294, 1963.
- 9) Miller, J.R. and R.F. Reitemeier : The leaching of radiostrontium and radiocesium through soils, Ibid. 27, pp. 141-144, 1963.
- 10) Preul, H.C. : Underground pollution analysis and control, Water Research 6, pp. 1141-1154, 1972.
- 11) Davidson, J.M., C.E. Rieck and P.W. Santelmann : Influence of water flux and porous material on the movement of selected herbicides, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 32, pp. 629-633, 1968.
- 12) Davidson, J.M. and R.K. Chang : Transport of picloram in relation to soil physical conditions and pore-water velocity, Ibid. 36, 1972.
- 13) 垣花秀武・森 芳弘 : イオン交換入門, 廣川書店, p. 22, 1969.
- 14) 木曾義之 : ゾーン電気泳動, 南江堂, p. 135, 1972.
- 15) 大塩敏樹 : イオン交換を中心とした放射性廃水処理の研究, 京都大学学位論文, p. 222, 1967.
- 16) 原子力安全協会, 核分裂生成物の放出と移行, p. 83, 1967.
- 17) Sawhney, B.L. : Kinetics of cesium sorption by clay minerals, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30, pp. 565-569, 1966.
- 18) Fukui, M. and K. Katsurayama : Fundamental study on longitudinal dispersion of tritiated water through saturated porous media, Health Physics, 28, pp. 717-725, 1975.
- 19) 福井正美 : 放射性イオンの帯水砂層における吸着について, 土木学会第 26 回年次学術講演会講演概要集, II-226, pp. 627-628, 1971.
- 20) 桂山幸典・福井正美 : Cs および Sr イオンの帯水砂層における吸, 脱着反応について, 土木学会第 28 回年次学術講演会講演概要集, II-253, pp. 515-516, 1973.
- 21) Lay, S. and J.J. Jurinak : The transport of cations in soil columns at different pore velocities, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36, pp. 730-733, 1972.
- 22) Houghton, G. : Band shapes in non-linear chromatography with axial dispersion., J. Phys. Chem. 67, pp. 84-88, 1963.
- 23) Lapidus, L. and N.R. Amundson : Mathematics of adsorption in beds., J. Phys. Chem. 56, pp. 984-988, 1952.
- 24) Hiester, N.K. and T. Vermeulen : Saturated performance of ion exchange and adsorption columns., Chem. Eng. Prog. 48, pp. 505-516, 1952.

(1975.5.12・受付)