

(11) イオン交換反応モデルによる Sr^{2+} イオンの砂層中移行評価

EVALUATION OF STRONTIUM MIGRATION THROUGH SAND LAYER
BY ION EXCHANGE MODEL

五十嵐敏文*

Toshifumi IGARASHI*

ABSTRACT ; Sr adsorption characteristics of sand were studied by column experiments. The results showed that the Sr adsorption resulted from an ion-exchange reaction with Ca and Mg ions retained on the sand surface because Ca and Mg leaching was observed in the effluent. The stoichiometric relationship between the adsorbed Sr and the desorbed Ca and Mg was established. Two-component (Sr and Ca) column experiments also showed that the Sr adsorption was controlled by the coexisting Ca according to the competition between Sr and Ca for the adsorption site. As a result of the above experimental results, an ion-exchange model between Sr, Ca, and Mg was constructed. The model simulated the column experimental results well. In addition, sensitivity analysis of the parameters in the model showed that the selectivity coefficient $K_{\text{Sr}}^{\text{Ca}}$ (or $K_{\text{Ca}}^{\text{Sr}}$) was sensitive, but that the selectivity coefficient $K_{\text{Sr}}^{\text{Mg}}$ and the initial distribution coefficient K_d were not so sensitive.

KEYWORDS ; MIGRATION, STRONTIUM, SAND, ION EXCHANGE, SELECTIVITY COEFFICIENT,
DISTRIBUTION COEFFICIENT.

1. はじめに

放射性廃棄物地中処分安全評価上、処分施設から漏洩する可能性を有する放射性核種の土壌・岩盤中での移行挙動を評価することは不可欠である。特に放射性核種と土壌・岩盤との相互作用を定量的に評価することは重要である。地下水中の溶質と土壌・岩盤との相互作用には、イオン交換反応、溶解・沈殿反応、酸化・還元反応、錯形成反応等種々の反応が考えられる。本報では、溶質として主要核種の一つであるSrに着目し、非放射性Srを用いた室内カラム試験を実施し、Srの移行機構を検討した。さらに、主要機構と推察されたイオン交換反応に基づき、イオン交換反応モデルを作成し、カラム試験結果に適用することによって、モデルの妥当性を確認した。なお、室内カラム試験で非放射性Srを用いた理由は、移行現象の解明に主眼を置いたことおよび実際の放射性Srを用いた場合よりも高濃度となるので、濃度依存性を考慮すると安全側の評価になるためである。

従来より地下水中の溶質と土壌・岩盤との反応には線形吸着モデルが用いられ、その比例定数である分配係数は主要な吸着パラメータとされてきた。このモデルは、土壌の主要吸着機構がイオン交換反応であることを前提として、溶質の固液相濃度が平衡であること、注目する溶質濃度は他の溶質と比較して十分に低いことを仮定している。例えばInoue¹⁾はこのモデルを用いて帯水砂層中のSr移行を説明した。その後、福井²⁾はイオン交換速度式およびラングミュア速度式を用いて飽和砂層内におけるCsおよびSrイ

* 電力中央研究所 我孫子研究所水理部 (Hydraulics Dept., Abiko Research Laboratory, Central Res. Inst. of Electric Power Industry)

オンの移行を説明した。本カラム試験で採用した実験条件のように被吸着質である非放射性 Sr 濃度が共存 Ca あるいは Mg 濃度と同程度の場合には、固液相濃度比である分配係数は一定とはならず、イオン交換反応式と移流拡散式を同時に解かなければならない。このような例として 2 成分以上の多成分間イオン交換反応を考慮したモデル³⁾⁻¹¹⁾ あるいはイオン交換反応の他に溶解・沈殿反応も含めたモデル¹²⁾ が提案されている。特に、加藤ら¹¹⁾ は砂層中の Ca および Mg 共存下の Sr 移行をイオン交換反応式および物質移動速度式を用いて評価した。しかし、砂によるイオン交換反応は瞬時に起こるため¹³⁾、物質移動速度式を用いるよりも分散項を考慮する方が適切であると考えられる。

本報では、すべてのイオン種についてイオン交換反応式を解くのではなく、Sr 吸着に直接関与するイオン種を見出し、それらの間のイオン交換反応式を一次元移流拡散式に組込むことによって、飽和砂層中の Sr 移行を評価した。さらに、本モデルで使用されている主要入力パラメータの感度解析を行った。

2. カラム試験方法と結果

2.1 カラム試験方法

実験に供した砂は、蒸留水で十分洗浄した粒径が 0.15~0.30mm の豊浦標準砂である。豊浦標準砂は国内における代表的細砂であり、移行現象に関する基礎データを取得するために用いた。その物理的、化学的性状を Table 1 に示す。豊浦標準砂のうち粒径が小さい部分を除去した理由は、微細粒子がカラムから流出することを防ぐためである。

カラム試験は、Fig. 1 に示す内径 16mm のアクリル製カラムに、豊浦標準砂を間隙率が 45% 程度となるように充填し、定流量ポンプにより流速を一定にして、非放射性 Sr 溶液を通水した。なお、砂層内の流れは上向流として、断面内の流れが一樣となるように工夫した。また、流出溶液の採取にはフラクションコレクターを用いた。実験にあたっては、あらかじめ砂層に蒸留水 + NaHCO₃ 50mg/ℓ 溶液を半日以上通水し、砂表面の洗浄およびコンディショニングを行った。この程度の Na 濃度を有する溶液を通水することによって、砂表面に既に吸着されている Ca および Mg が溶出する現象はほとんど認められなかったため、充填砂に対して Table 1 に示す物性値をそのまま適用できると判断した。実験条件を Table 2 に整理する。ただし、

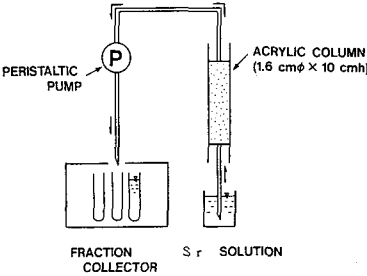


Fig.1 Column experimental apparatus

Table 1 Physical and chemical properties of sand used as adsorbent

ANALYSIS	AMOUNT
PARTICLE SIZE (mm)	0.15~0.30
SPECIFIC GRAVITY	2.62
SPECIFIC SURFACE (m ² /g)	0.34
EXCHANGEABLE CATIONS*	
Ca	0.71
Mg	0.12
Na	0.03
K	0.04
CATION EXCHANGE CAPACITY** (meq/100g)	
Ca	0.90
Mg	7.3
Na	6.5
K	92.6
CHEMICAL COMPONENT** (%)	
SiO ₂	92.6
Fe ₂ O ₃	0.7
Al ₂ O ₃	3.6
CaO	0.5
MgO	0.1

*1 IN NH₄ GLC EXTRACTION METHOD
*2 SUM OF EXCHANGEABLE CATIONS
*3 QUOTED FROM "PUNTAIRUSSEIZU"

Table 2 Experimental conditions

RUN	SOLUTION	SAND LAYER THICKNESS (cm)	POROSITY	LINEAR VELOCITY (cm/h)
1	Sr 5 mg/ℓ	10.6	0.46	25.0
2	Sr 5 mg/ℓ, Ca 5 mg/ℓ	10.5	0.46	23.2
2'	Sr 0 mg/ℓ, Ca 5 mg/ℓ	10.5	0.46	23.2
3	Sr 5 mg/ℓ, Ca 10 mg/ℓ	10.1	0.44	25.9
4	Sr 5 mg/ℓ, Ca 20 mg/ℓ	10.1	0.44	24.7
4'	Sr 0 mg/ℓ, Ca 20 mg/ℓ	10.1	0.44	24.7
5	Cl 1540 mg/ℓ	10.1	0.44	23.9

Sr 溶液には pH 調整のため NaHCO_3 50mg/ℓ 溶液を共存させた。Run 1 では Sr 吸着に大きな影響を及ぼす Ca^{2+} イオン¹³⁾ が共存しない場合の Sr 単成分系の破過曲線(breakthrough curve)を作成し、Run 2, 3 および 4 では Sr 濃度が一定で、共存 Ca 濃度を变化させた場合の Sr・Ca 2 成分系の破過曲線を作成した。なお Run 2 および 4 では Sr 流出濃度が流入濃度と十分に等しくなった時点 ($C/C_0 = 1$) で、流入溶液を Ca 単成分溶液に変更し、Sr 脱離曲線も作成した (Run 2', 4')。Run 5 では非吸着性イオンと考えられる Cl^- イオンの破過曲線を作成した。砂層内の流速はダルシー流速として 25 cm/h となるように定流量ポンプによって調整した。なお、流速が 12.5~50 cm/h の間では、Sr 破過曲線はほとんど変化しなかった¹³⁾。このことは、Sr の砂への吸着速度は非常に大きく本カラム試験では吸着速度の影響が無視できることを示す。また、この傾向は砂を用いたバッチ試験からも明らかである¹³⁾。

流出溶液の分析は、Sr および共存 Ca, Mg に対してはプラズマ発光分析法、Cl に対しては硝酸第 2 水銀法を用いた。

2.2 カラム試験結果

Run 1 の Sr 単成分系の破過曲線を Fig. 2 に示す。図の横軸は Sr 溶液流出量を示し、縦軸は流出溶液中の Sr, Ca および Mg 濃度を $\mu\text{eq}/\ell$ 単位で示した。縦軸を $\mu\text{eq}/\ell$ 単位で表示した理由は、Sr, Ca, Mg 相互の当量関係を明らかにするためである。この図から、流出量 400ml 付近から Sr の破過が始まり (破過点)、流出量 600ml 付近で Sr の 50% が破過し、流出量 1200ml 付近で原水濃度と等しい Sr が流出する。一方、Ca, Mg は Sr 溶液の流入開始とともに急激に流出濃度が高くなり、流出量 100~400ml 付近で最大濃度となり (Ca 110 $\mu\text{eq}/\ell$, Mg 16 $\mu\text{eq}/\ell$ 程度)、その後 Sr 破過開始と同時に徐々に流出濃度が低下する。これら Sr, Ca および Mg の流出パターンから、Sr の遅延は流入 Sr と砂表面の Ca, Mg とのイオン交換反応に起因することがわかる。このことは、Fig. 2 の Sr, Ca および Mg の流出曲線から面積的に Ca および Mg 脱離量と Sr 吸着量を算出すると、Ca 脱離量 $\approx 0.068\text{meq}^*$ 、Mg 脱離量 $\approx 0.015\text{meq}^*$ 、Sr 吸着量 $\approx 0.083\text{meq}$ となるので、

$$\text{Sr 吸着量} = \text{Ca 脱離量} + \text{Mg 脱離量}$$

すなわち、Sr 吸着量と Ca および Mg 脱離量との間に当量関係が成立することからも Sr と Ca, Mg 間のイオン交換反応が裏づけられる。なお、他の主要陽イオンである Na, K は流出溶液中の濃度はほとんど変化しなかったため、直接的に Sr 吸着に関与するイオンとはならないと考えられる。

Run 2, 3 および 4 の Sr・Ca 2 成分系の Sr 破過曲線を Fig. 3 に示す。共存 Ca は通常の地下水で Ca 濃度を考慮して 5, 10, 20mg/ℓ とした。なお、図中には共存 Ca 濃度が 0 の場合 (Run 1) の結果も示している。この図から共存 Ca 濃度が 5, 10, 20mg/ℓ と増加するとともに、Sr 破過点は約 150ml, 75ml, 50ml と減少し、また $C/C_0 = 0.5$ なる流出量も約 250ml, 150ml, 100ml と減少する。すなわち、共存

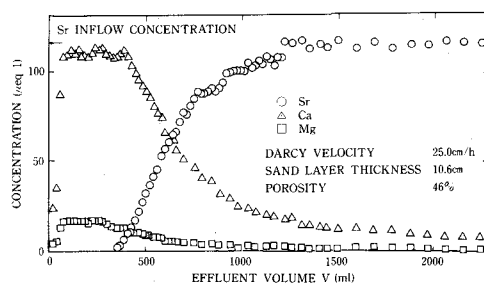


Fig.2 Measured Sr breakthrough curve(Run 1). Ca and Mg elution curves were also obtained.

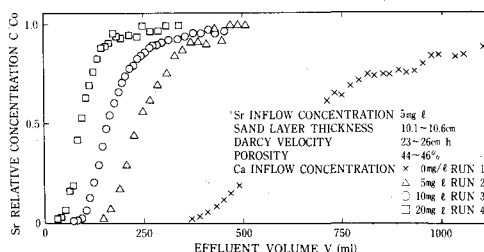


Fig.3 Measured Sr breakthrough curves(Runs 1,2,3,4). Coexisting Ca concentration influence on Sr adsorption characteristics.

* 流出溶液中の Ca, Mg 濃度は、最大に達した後、流出量の増加とともに徐々に減少するが、本実験の流出量範囲では 0 にはならない。Fig.2 では流出量 1500ml 以降の Ca, Mg 濃度を一定とみなし (バックグラウンド)、脱離 Ca および Mg 量の算定にあたっては、流出濃度からこのバックグラウンドを減じた値を流出量に関して積分した。

Ca濃度の増加とともにSrの破過が早く進む。このことは、砂表面においてSrと共存Caとが競合し、共存Ca濃度の増加とともにSr吸着が抑制されることを示す。

Run 2および4に引き続き、Srが十分破過した後のSr吸着砂層カラムを用いて脱離試験を行った。実験はRun 2および4におけるSr・Ca 2成分系吸着試験後に、流入原水としてそれぞれSrを含まないCa 5mg/l (Run 2')およびCa 20mg/l (Run 4')溶液を用いてSrの脱離を行った。結果をFig. 4および5に示す。Fig. 4には流出Mg濃度の変化も示す。これらの図から、流入Ca濃度にかかわらず、流出Sr濃度は脱離開始とともに急激に減少する。一方、Caについては、脱離開始と同時に一時流出濃度がRun 2'で約90 $\mu\text{eq/l}$ 、Run 4'で約140 $\mu\text{eq/l}$ 減少するが、その後徐々に濃度を増加させながら流入Ca濃度に近づく。このCa流出パターンは、SrとCaとのイオン交換反応を示唆している。すなわち、SrとCaとのイオン交換反応を考えると、SrとCaの液相濃度に応じて固相濃度も決まることから、液相Sr濃度が減少すると、その固相濃度も減少し、その吸着座にSrにかわってCaが吸着する。さらに脱離を続けていくと、Srはほとんど流出し、吸着座の大部分はCaで占められることになる。

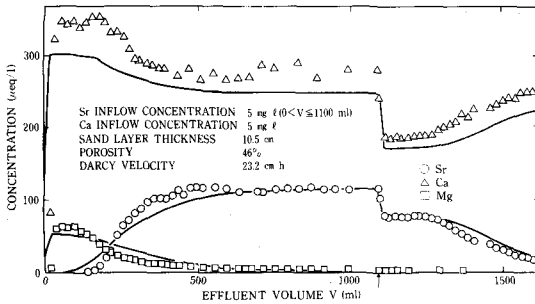


Fig. 4 Measured Sr breakthrough curve (Runs 2, 2'). The Sr desorption experiment was started at V=1100 ml. The solid lines are the simulated results for the standard case.

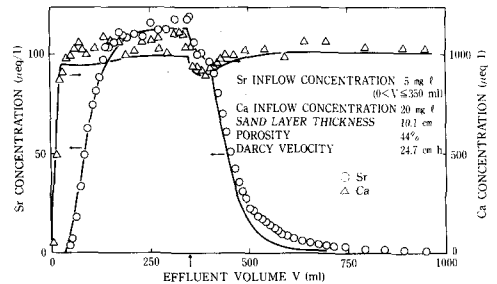


Fig. 5 Measured Sr breakthrough curve (Runs 4, 4'). The Sr desorption experiment was started at V=350 ml. The solid lines are the simulated results.

3. イオン交換反応モデル

前節のカラム試験結果から、砂層中のSr移行は砂表面に既に吸着しているCaおよびMgとの間のイオン交換反応に起因することが判明した。そこで砂層中では次式に示すイオン交換平衡が成立すると仮定した。すなわち、



ここに、R：交換能を有する固体（砂）

式(1)(2)からイオン交換平衡定数であるCa²⁺イオンに対するSr²⁺イオンの選択係数(selectivity coefficient) $K_{\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}}^{\text{R}}$ およびMg²⁺イオンに対するSr²⁺イオンの選択係数 $K_{\text{Sr}^{2+}/\text{Mg}^{2+}}^{\text{R}}$ は以下のように定義される。

$$K_{\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}}^{\text{R}} = \frac{[\text{Sr} - \text{R}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Sr}^{2+}][\text{Ca} - \text{R}]} = \frac{q_{\text{Sr}} \cdot C_{\text{Ca}}}{C_{\text{Sr}} \cdot q_{\text{Ca}}} = \frac{K_d^{\text{Sr}}}{K_d^{\text{Ca}}} \quad (3)$$

$$K_{\text{Sr}^{2+}/\text{Mg}^{2+}}^{\text{R}} = \frac{[\text{Sr} - \text{R}][\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Sr}^{2+}][\text{Mg} - \text{R}]} = \frac{q_{\text{Sr}} \cdot C_{\text{Mg}}}{C_{\text{Sr}} \cdot q_{\text{Mg}}} = \frac{K_d^{\text{Sr}}}{K_d^{\text{Mg}}} \quad (4)$$

ここに、 q_{Sr} , q_{Ca} , q_{Mg} : Sr, Ca, Mgの固相濃度

C_{Sr} , C_{Ca} , C_{Mg} : Sr, Ca, Mgの液相濃度

K_d^{Sr} , K_d^{Ca} , K_d^{Mg} : Sr, Ca, Mgの分配係数

また、式 (3) (4) から Ca, Mg の間には次式が成立する。

$$K_{Mg}^{Ca} = \frac{q_{Ca} \cdot C_{Mg}}{C_{Ca} \cdot q_{Mg}} = \frac{Kd^{Ca}}{Kd^{Mg}} = \frac{K_{Mg}^{Sr}}{K_{Ca}^{Sr}} \quad (5)$$

ここに、 K_{Mg}^{Ca} : Mg²⁺イオンに対するCa²⁺イオンの選択係数
すなわち、Sr, Ca, Mgを成分1, 2, 3で表示すると、

$$K_j = \frac{Kd^i}{Kd^j} = \frac{q_i / C_i}{q_j / C_j} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (6)$$

ここに、 K_j : jイオンに対するiイオンの選択係数

Kd^i, Kd^j : i, jの分配係数

q_i, q_j : i, jの固相濃度

C_i, C_j : i, jの液相濃度

一方、成分iの一次元移流拡散式は次式で表わされる。

$$\theta \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} + v \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \lambda_i (\theta C_i + \rho_b q_i) \quad (i = 1, 2, 3) \quad (7)$$

ここに、 θ : 体積含水率 (飽和の場合は間隙率)

ρ_b : 媒体 (砂) のみかけ密度

v : 移流速度 (ダルシー流速)

D_i : 成分iの分散係数 (通常は、 $D_1 = D_2 = D_3 = D_x$)

λ_i : 成分iの崩壊定数 (本実験では $\lambda_i = 0$)

また、固相の交換容量は一定とすると、次式で表わされる保存則が成立する。

$$\Sigma q_i = q_T \quad (i = 1, 2, 3) \quad (8)$$

ここに、 q_T : 固相のイオン交換容量

式 (6) (7) および (8) を整理すると、成分iの固相濃度の時間微分 $\partial q_i / \partial t$ は、3成分の液相濃度の時間微分で表現することができる。すなわち成分1に対しては式 (9)、成分2に対しては式 (10)、成分3に対しては式 (11) が得られる。

$$\begin{aligned} (\theta + \rho_b \frac{d_1}{g}) \frac{\partial C_1}{\partial t} + v \frac{\partial C_1}{\partial x} &= D_x \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \lambda_1 (\theta + \rho_b Kd^1) C_1 \\ &\quad - \frac{\rho_b}{g} (d_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} + d_3 \frac{\partial C_3}{\partial t}) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} (\theta + \rho_b \frac{e_2}{g}) \frac{\partial C_2}{\partial t} + v \frac{\partial C_2}{\partial x} &= D_x \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} - \lambda_2 (\theta + \rho_b Kd^2) C_2 \\ &\quad - \frac{\rho_b}{g} (e_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} + e_3 \frac{\partial C_3}{\partial t}) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} (\theta + \rho_b \frac{f_3}{g}) \frac{\partial C_3}{\partial t} + v \frac{\partial C_3}{\partial x} &= D_x \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2} - \lambda_3 (\theta + \rho_b Kd^3) C_3 \\ &\quad - \frac{\rho_b}{g} (f_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} + f_2 \frac{\partial C_2}{\partial t}) \end{aligned} \quad (11)$$

ここに、 $g = (C_1 + C_2 K_1^2 + C_3 K_1^3)^2 / q_T$

$d_1 = C_2 K_1^2 + C_3 K_1^3$

$d_2 = -C_1 K_1^2$

$d_3 = -C_1 K_1^3$

$$\begin{aligned}
e_1 &= -C_2 K_1^2 \\
e_2 &= C_1 K_1^2 + C_3 K_1^2 K_1^3 \\
e_3 &= -C_2 K_1^2 K_1^3 \\
f_1 &= -C_3 K_1^3 \\
f_2 &= -C_3 K_1^2 K_1^3 \\
f_3 &= C_1 K_1^3 + C_2 K_1^2 K_1^3
\end{aligned}$$

このように、同一価電（この場合は2価）間のイオン交換平衡を満足する成分の移流拡散方程式は非常に簡略に表現することができる。

数値解法としては、アップウィンドスキームによる差分法を用いた。

4. イオン交換反応モデルのカラム試験結果への適用

前節で述べたイオン交換反応モデルをRun 2 および 2' に適用した。入力条件を Table 3 に示す。この中で、分散係数 D_x はRun 5 における非吸着性トレーサである Cl^- イオンの破過曲線から求めた。Ca および Mg は、Table 1 に示すように交換性イオンの大部分を占め、またカラムからの流出濃度変化も顕著であった。一方、Na および K は交換性イオン量も小さく、流出濃度変化もほとんど認められなかった。そのため、砂のイオン交換容量 q_T は Sr とのイオン交換反応に直接関与する交換性 Ca および Mg 量の和とした。選択係数 K_{Ca}^{Sr} は Fig. 4 から面積的に Sr および Ca 吸着量を求め、それらの値をそれぞれ Sr および Ca 流入原水濃度で除することによって算出した。ただし、Ca については交換性 Ca 量として測定された初期 Ca 吸着量から Ca 脱離量を減ずることによって Sr 破過時の Ca 吸着量を求めた。選択係数 K_{Mg}^{Ca} は、Fig. 4 の Ca および Mg 流出曲線における最大濃度時の流出量がほぼ同一であることから $K_{Mg}^{Ca} = 1$ とした。また、 $\Delta x = 0.5 \text{ cm}$, $\Delta t = 4 \text{ sec}$ とした。

Table 3 Input parameters of standard case (Runs 2 & 2')

PARAMETER	INPUT VALUE
θ	0.46
ρ_s	1.41 g/cm ³
v	23.2 cm/h
D_x	7×10^{-3} cm ² /s
q_T	8.3×10^{-3} meq/g
K_{Ca}^{Sr}	1.0
K_{Mg}^{Ca}	0.4
λ	0
Kd_{Ca}^{Sr} , Kd_{Mg}^{Ca}	50 ml/g

初期条件は以下のとおりである。

$$\begin{aligned}
q_{Ca0} &= 7.1 \times 10^{-3} \text{ meq/g} \\
q_{Mg0} &= 1.2 \times 10^{-3} \text{ meq/g} \\
q_{Sr0} &= 0 \\
Kd_{Ca}^{Sr} &= Kd_{Mg}^{Ca} = 50 \text{ ml/g}
\end{aligned}$$

ここに、 q_{Ca0} , q_{Mg0} , q_{Sr0} : 初期 Ca, Mg, Sr 吸着量

Kd_{Ca}^{Sr} , Kd_{Mg}^{Ca} : 初期 Ca, Mg 分配係数

q_{Ca0} , q_{Mg0} は交換性イオン量とした。初期分配係数は後述するように試験開始直後の流出曲線にだけ影響し、50 ml/g 程度以下の値を入力すればよい。また、イオン交換容量 q_T については次式が成立するとする。

$$\begin{aligned}
q_T &= q_{Ca0} + q_{Mg0} \\
&= q_{Ca} + q_{Mg} + q_{Sr} \\
&= 8.3 \times 10^{-3} \text{ meq/g}
\end{aligned}$$

境界条件は以下のとおりである。

〔吸着試験流入端〕 $x = 0$, $0 < t \leq 23.6 \text{ h}$ ($0 < V \leq 1100 \text{ ml}$)

$$\begin{aligned}
C_{Sr} &= 5 \text{ mg/l} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ meq/ml} \\
C_{Ca} &= 5 \text{ mg/l} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ meq/ml} \\
C_{Mg} &= 0
\end{aligned}$$

〔脱離試験流入端〕 $x = 0, t > 23.6\text{h}$ ($V > 1100\text{ml}$)

$$C_{Sr} = 0$$

$$C_{Ca} = 5\text{mg/l} = 2.5 \times 10^{-4}\text{meq/ml}$$

$$C_{Mg} = 0$$

〔流出端〕

$$\partial C_i / \partial x = 0$$

Fig. 4にRun 2および2'の実験結果とともに解析結果を示す。Fig. 5には、Run 4および4'の解析結果を実線で示した。なお、この場合の入力条件は流入Ca濃度を除いてTable 3に示す基本ケースと同一である。これらの図から解析結果と実測値とがよく一致することがわかる。すなわち、飽和砂層中のSr移行は、砂表面のCa、Mgとのイオン交換反応によって遅延することが明らかとなった。また、Sr破過に先立ってCa、Mg流出濃度が増加することも本モデルによって説明することができた。

Fig. 6はRun 2に対する砂層中液相Sr濃度分布の解析結果である。なお、図中にはSr分配係数の砂層内分布も示す。

$t = 2\text{h}$ はSr破過点に相当し、 $t = 7\text{h}$ は大部分のSrが流出する時点である。この図から時間の経過すなわち流出量の増加とともにSrが砂層中を移行し、それに伴ってSr分配係数が増加することがわかる。しかし、Sr分配係数の増加量は非常に小さい。そのため、イオン交換反応モデルを用いなくて分配係数を一定としてもSr破過曲線のある程度評価できると考えられる。

既報¹³⁾では、Run 2に対しては $Kd^{Sr} = 9\text{ml/g}$ 、 $Dx = 10^{-2}\text{cm}^2/\text{s}$ として実測値にフィッティングさせたが、イオン交換反応

モデルを用い、Sr分配係数の濃度依存性を考慮すると、Sr分配係数は9~12 ml/gの範囲で変動し、その分分散係数 Dx は $10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ オーダに減少する。このことは、Sr液相濃度とSr分配係数が正の相関を有する場合には、イオン交換反応モデルでは、Sr分配係数が一定なるモデルと比較して、分散係数を小さめの値に設定する必要がある。Sr以外のCaおよびMg分配係数値は、選択係数 K_{Mg}^{Ca} が1なので同一値25ml/g前後の値を示した。

Sr CONCENTRATION IN PORE WATER (meq/l)

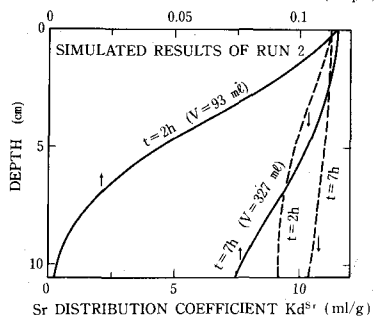


Fig.6 Simulated results of liquid phase Sr concentration and Kd^{Sr} profiles for Run 2.

5. イオン交換反応モデルのパラメータ感度解析

今回のカラム試験に適用したSr、Ca、Mgの3成分イオン交換反応モデルの主要なパラメータである初期分配係数 Kd_0 、選択係数 K_{Mg}^{Ca} 、 K_{Mg}^{Sr} および分散係数 Dx が解析結果に及ぼす影響を定性的に把握するために、Run 2を基本ケースとしてパラメータ感度解析を行った。解析ケースをTable 4に整理する。

Fig. 7は初期分配係数 Kd_0^{Ca} 、 Kd_0^{Mg} をパラメータとして解析した場合の結果である。この図から Kd_0^{Ca} および Kd_0^{Mg} はCa、

Mg流出曲線に対して試験開始直後のおよそ砂層間隙水量に相当する量が流出する期間だけ影響を及ぼし、その後は全く影響しない。また、Sr破過曲線に対してもなら影響を与えない。このことは、CaあるいはMgの初期液相濃度が流入濃度よりも低い濃度となるように初期分配係数を設定してよいことを示す。

Fig. 8は選択係数 K_{Mg}^{Sr} をパラメータとした解析結果である。この図から K_{Mg}^{Sr} の増加によってSr破過が遅くなる。また、CaおよびMgの流出曲線に対しては、それぞれのピーク濃度までは同一曲線となるが、それ以降の濃度低減が遅くなる。これは、 K_{Mg}^{Sr} の増加によって砂へのSr吸着量が大きくなり、それに伴いイ

Table 4 Input data for parametric survey of ion exchange model

CASE	PARAMETER	INPUT VALUES
1	Kd_0	10, (50), 100 ml/g
2	K_{Mg}^{Ca}	(0.4), 0.5, 0.9
3	K_{Mg}^{Sr}	0.5, (1.0), 1.5
4	D_0	1×10^{-2} , 2×10^{-3} , (7×10^{-3}) cm^2/s

* () mean standard case.

** The other parameters at each case are the same as those described in Table 3.

オン交換反応の対イオンであるCa, Mgが砂表面からより多く脱離するためである。

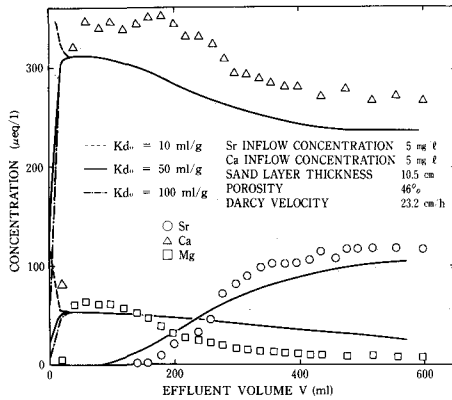


Fig. 7 Sensitivity analysis of Sr breakthrough curve and Ca, Mg elution curves with respect to initial K_d values. The solid lines mean the standard case (case 1).

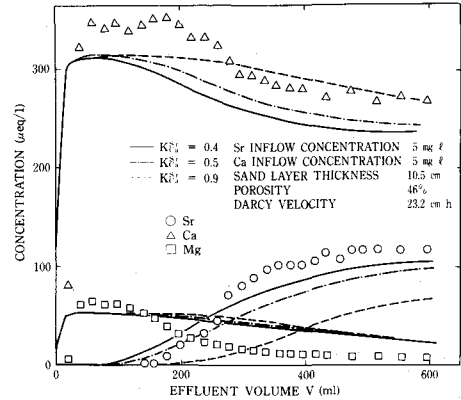


Fig. 8 Sensitivity analysis of Sr breakthrough curve and Ca, Mg elution curves with respect to K_c values. The solid lines mean the standard case (case 2).

Fig. 9 は選択係数 K_{Mg}^{Ca} をパラメータとした解析結果である。 K_{Mg}^{Ca} が増加するとMgに対してCa吸着量が大きいためにSr吸着に伴ってCa脱離量が大きくなる。逆に K_{Mg}^{Ca} が減少するとMgに対してCa吸着量が小さいためにSr吸着に伴ってMg脱離量が大きくなる。 K_{Mg}^{Ca} のSr破過曲線に及ぼす感度は比較的小さい。これは、 K_{Mg}^{Ca} 値によってイオン交換反応の直接の対象となるCaおよびMgの流出曲線は互に変化するが、間接的に影響を及ぼすSr破過曲線に対しては、 K_{Mg}^{Ca} が1前後の値を示すので感度が小さくなるためである。

Fig. 10は分散係数 D_x をパラメータとした解析結果である。この図から D_x の減少に伴いSr破過曲線の立上り勾配は急になる。Ca流出曲線はピーク濃度到達後に影響があらわれ、 D_x の減少とともに濃度低減曲線の勾配が急になる。Mg流出曲線には顕著な変化はみられない。

以上のカラム試験Run 2の実験結果を踏まえたパラメータ感度解析から、Sr破過曲線に対しては K_c^{Sr} (あるいは K_{Mg}^{Sr} としても同じ)の感度が大きく、 K_d および K_{Mg}^{Ca} の感度は小さいといえる。初期の状態と関連する K_d を除くと、 K_c^{Sr} および K_{Mg}^{Ca} はほぼ同程度の変動幅であると考えられるので、 K_c^{Sr} あるいは K_{Mg}^{Ca} の影響は K_{Mg}^{Ca} の影響よりも大きいといえる。

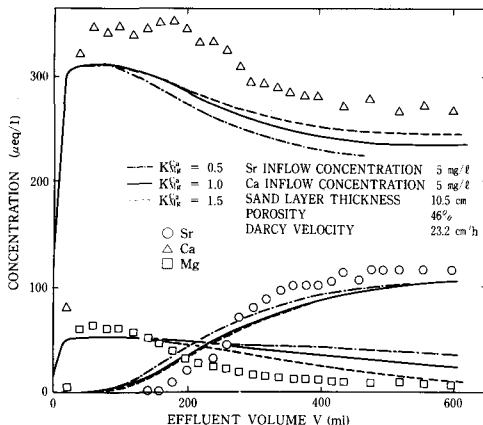


Fig. 9 Sensitivity analysis of Sr breakthrough curve and Ca, Mg elution curves with respect to K_c values. The solid lines mean the standard case (case 3).

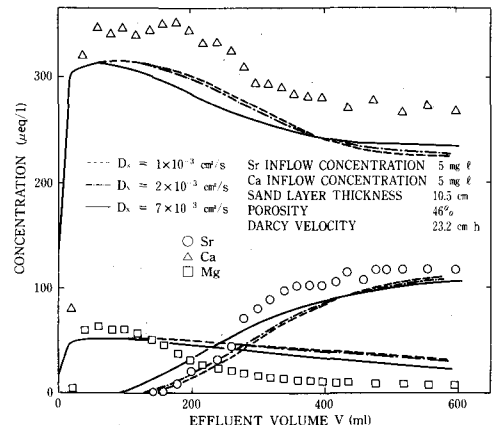


Fig. 10 Sensitivity analysis of Sr breakthrough curve and Ca, Mg elution curves with respect to D_x . The solid lines mean the standard case (case 4).

6. 結 論

飽和砂層中のS r移行に関して、イオン交換反応モデルを作成し、それをカラム試験結果に適用した。その結果得られた主な結論は以下のとおりである。

- (1) カラム試験によってS r破過曲線とともに共存C aおよびM g流出曲線を得た。その結果、S rの破過開始前にC aおよびM gの流出濃度が急激に高くなり、ピーク濃度を示した後、徐々に低下することがわかった。またそれらの流出曲線から求められたS r吸着量とC aおよびM g脱離量との間に当量関係が成立した。
- (2) S r・C a 2成分系のカラム試験の結果、共存C a濃度の増加とともにS r破過がはやくなることが判明した。
- (3) 上記の結果は、S rの砂への吸着は砂表面あるいは共存するC a、M gとの間のイオン交換反応に起因することを示す。これら豊浦標準砂を用いたカラム試験結果は従来の研究成果とも一致する。
- (4) S r、C aおよびM gの3成分間のイオン交換反応モデルを作成し、カラム試験結果に適用した。その結果、S r吸着試験に対しても脱離試験に対しても解析結果と実験結果がよく一致した。このことは、本イオン交換反応モデルによってS rの砂層中移行を評価できることを示す。
- (5) イオン交換反応モデルの主要パラメータの中で、 K_{s1}^s (あるいは K_{s2}^s) 値がS r破過曲線に大きく影響することがパラメータ感度解析で明らかとなった。

本研究の遂行にあたっては、実験上は(株)C・R・S黒澤健哉氏、(株)芦澤組後藤貴氏(元日生産学部学生)に、解析上は(株)三菱総合研究所井上幸雄氏に多大なる御協力をいただいた。ここに記して感謝する次第である。

〔参 考 文 献〕

- 1) Inoue, Y., and Kaufman, W.J. : Health Physics, Vol.9, pp.705~715 (1963)
- 2) 福井正美, 桂山幸典 : 土木学会論文集第254号, pp.37~48 (1976)
- 3) Lai, S-H, and Jurinak, J.J. : Water Resour. Res., Vol.8, No.1, pp.99~107 (1972)
- 4) Lai, S-H, and Jurinak, J.J. : Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol.35, pp.894~899 (1971)
- 5) Lai, S-H, and Jurinak, J.J. : Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.42, pp.240~243 (1978)
- 6) Valocchi, A. J., Street, R.L., and Roberts, P.V. : Water Resour. Res., Vol.17, No.5, pp.1517~1527 (1981)
- 7) Valocchi, A. J., Roberts, P.V., Parks, G.A., and Street, R.L. : Ground Water, Vol.19, No.6, pp.600~607 (1981)
- 8) Kipp, Jr. K. L., Stollenwerk, K.G., and Grove, D.B. : Water Resour. Res., Vol.22, No.4, pp.519~530 (1986)
- 9) Schwartz, F.W. : J. of Hydrology, Vol.27, pp.51~71 (1975)
- 10) Miwa, E. : Soil Sci. Plant Nutr., Vol.26, No.2, pp.175~184 (1980)
- 11) 加藤尚武, 田坂広志 : 日本原子力学会誌, Vol.27, No.10, pp.963~967 (1985)
- 12) Miller, C.W., and Benson, L.V. : Water Resour. Res., Vol.19, No.2, pp.381~391 (1983)
- 13) 五十嵐敏文, 河西基, 馬原保典 : 電中研究報告 U87003 (1987)