

研究論文

飽和土壌水中における放射性核種の
非線形吸着モデルに関する研究福井 正 美^{*1}

(1980 年 11 月 21 日 受理)

(1981 年 2 月 23 日 再受理)

Study on the Nonlinear Sorption Models of Radionuclides through Saturated
Soils by WaterMasami FUKUI^{*1}

A number of models of sorption have been used to describe the transport of chemicals through porous media, some representing an equilibrium between the concentration in adsorbed and in solution phase, and some modeling the kinetics to equilibrium.

Though analytical solutions for the material balance equation were obtained in linear isotherm systems, some concentration distributions were not expected by them under practical soil conditions. In this study, the finite difference method using quasilinearization technique was applied to solve the parabolic partial differential equation which describes the transport of solutes, and contains the non-linear sorption equations.

These models well describe the shapes of the concentration curves rather than the linear models. So, this numerical approximation appears to have broad and practical utility so as to choose the sorption model of radionuclides to soils and/or to predict the contamination spread accurately in case of the accidental release of radionuclides from a repository into a subsurface aquifer.

KEY WORDS : porous media, equilibrium, finite difference method, quasilinearization, dispersion, sorption model, nonlinear system, radionuclides, contamination spread, repository, subsurface aquifer

I 概 説

1. 緒 言

わが国の原子力発電所から発生し、陸上に保管されている低レベル廃棄物だけでも現在 200 l ドラム缶で数十万本あり、その量は毎年増加している。その処分法が確定していない現在では、今後も陸上や地中に、固体だけではなく、放射性廃液も貯蔵されることが考えられる。

この場合、諸外国でも報告されている¹⁾ように事故的に廃液が地中に漏洩し、環境が汚染されることが想定される。

また、外国では地中に直接低レベル廃液を処分している事例も報告されている²⁾。

このような環境汚染、とくに食物連鎖に関連する地下水汚染は、漏洩する放射性核種と土壌との反応性が小さい場合はそれを輸送する媒体である地下水の挙動が、また、反応性が大きい場合は放射性核種と土壌との吸着特性が汚染を評価する上で重要な因子となる。[後者の場合、モニタリングによりその時点の汚染分布を明らかにしたとしても、その後の汚染分布の変化を解析的手法で

^{*1} 京都大学原子炉実験所放射線管理部門；大阪府泉南郡熊取町 (〒590-04)

Division of Radiation Control, Research Reactor Institute, Kyoto University; Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka, Japan.

Table 1 Some models and equations for describing the movement of chemicals in soils.

Model	Example	Equation	
linear	Lapidus and Amundson	$Q=K_0+K_1C$	(1)
non-linear	Houghton	$Q=K_0+K_1C+K_2C^2$	(2)
Freundlich	Lindstrom and Boersma	$Q=k_1C^{k_2}$	(3)
competition	Bower	$Q_a=Q_b(k_3C_a/C_b)$	(4)
between ions “a” and “b”			
modified	Lai and Jurinak	$\frac{Q}{Q_0} = \frac{w \ (=C/C_0)}{w + (1-w) \cdot \exp [\ln k_4 + k_5(1-2w)]}$	(5)
Kjelland			
linear	Lapidus and Amundson	$\partial Q/\partial t = k_6(K_0+K_1C-Q)$	(6)
competition	Hiester and Vermeulen	$\partial Q_a/\partial t = k_7(C_a Q_b - (1/k_3) Q_a C_b)$	(7)
between ions “a” and “b”			
	Lindstrom	$\partial Q/\partial t = k_8 \exp(k_9 Q) [k_{10} C \cdot \exp (-2k_9 Q) - Q]$	(8)

予測することは困難であり、さらに、吸着モデルが線形でない場合はなおさらのことである。解析的手法を用いることを目的として、初期、境界条件および吸着モデルを単純化すれば、汚染が過小に評価されないようなパラメータを用いざるを得ず、この場合、予測精度は第2義的なものとなる。一方、土壌と放射性核種との吸着モデルを検討するための実験データの累積は、パラメータが多いことから現時点で必ずしも十分とはいえない。

このため、本研究では任意の初期、境界条件および非線形の吸着モデルでも適用可能であり、今後の実験データの累積によりその出現が想定される吸着モデル（非線形）を差分法により解析した。この手法は予測精度を高めるためのモデルと実験データとの検証および実地層における汚染解析にも今後利用できると考えられる。

2. 吸着モデルに関する従来の研究

溶解性物質が多孔性媒体、とくに土壌やイオン交換樹脂のような媒体層の間隙水中を流動する場合、種々の自然法則（イオン交換や化学反応など）に基づいて吸着および脱離作用を受けながら媒体中を移動する。このような挙動を数理モデルにより表現する方法には、ある微小な媒体中での拡散物質の質量保存則から誘導される放物型の2階偏微分方程式と、固、液相間における吸着式とが連立して用いられる。この場合、拡散物質の挙動に影響を及ぼす物理、化学因子はつぎのようなものである。

i) 媒体の幾何学的構造に基づく分散効果および濃度勾配に基づく分子拡散効果

ii) 間隙水の平均流速

iii) 媒体の充填密度および間隙率

iv) 拡散物質濃度

v) 媒体の化学特性（とくに土壌については含有鉱物種、塩基置換容量、等温吸着線、吸着速度定数、吸着エネルギーなど）

vi) 間隙水の水质³⁾、(pH、酸化還元電位、共存イオン種およびその濃度など)

これまでに提案されている主な吸着モデル^{4~10)}を(1)~(8)式として **Table 1** に掲げるが、上述した i) ~vi) の条件すべてを考慮したものはない。吸着モデルは、(1)~(5)式のように瞬間的な固、液相間における平衡を仮定したものと、(6)~(8)式のように、ある時点における実際の吸着濃度と平衡吸着濃度との差を、吸着の駆動力と考えた速度論的なものとに類別できる。以下、単純な初期、境界条件下でのみ得られている解析解を概観する。

一般に吸着モデル式は、前述したように、(9)式に示される質量保存式と連立させて用いられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-p)r}{p} \cdot \frac{\partial Q}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9)$$

ここで、

Q , C : 固、液相における拡散物質濃度

t , x : 拡散時間および距離

p , r : 多孔性媒体の間隙率および密度

D , V : 分散係数および間隙内平均流速

LAPIDUS と AMUNDSON⁴⁾ は、初期間隙水濃度は一様、流入境界濃度は一定とした条件で、(1) および (6) 式を (9) 式と連立させた解を、それぞれ (10), (11) 式として得た。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{vV}{4D\gamma'\alpha'}} - x \sqrt{\frac{\gamma'\alpha'V}{4vD}} \right) + \exp \left(\frac{Vx}{D} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{vV}{4D\gamma'\alpha'}} + x \sqrt{\frac{\gamma'\alpha'V}{4vD}} \right) \right] \quad (10)$$

ここで、

$$\alpha' = \frac{p}{(1-p)\gamma}, \quad v = Vt\alpha', \quad \gamma' = 1 + K_1/\alpha'$$

K_1 は (1) 式に含まれている定数で、通常、分配係数と呼ばれている。

$$\frac{C}{C_0} = \exp \left(\frac{Vx}{2D} \right) \left[F(t) + k_6 \int_0^t F(t) \cdot dt \right] \quad (11)$$

ここで、

$$F(t) = \exp(-k_6 t) \cdot \int_0^t I_0 \left[2k_6 \sqrt{\frac{K_1 y(t-y)}{\alpha'}} \right] \cdot \frac{x}{2\sqrt{\pi D y^3}} \cdot \exp \left\{ -\frac{x^2}{4Dy} - y \left(\frac{V^2}{4D} + \frac{K_1}{\alpha'} - k_6 \right) \right\} dy$$

I_0 : ゼロ次の修正ベッセル函数

k_6 : (6) 式に含まれる定数

y : 積分変数

BASTIAN¹¹⁾ らは (1) 式において $K_0=0$ とした場合に、流入端から L の距離における間隙水中濃度を、(10) 式と同様の初期、境界条件の下で (12) 式として求めた。

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_n L \sin(\alpha_n L)}{(\alpha_n L)^2 + (vL/2D)^2 + vL/D} \cdot \exp \left\{ \frac{vL}{2D} - \left(\frac{v^2}{4D\gamma'} + \frac{D\alpha_n^2}{\gamma'} \right) t \right\} \quad (12)$$

ここで α_n は次式の根であり、他のパラメータは前述したものと同一である。

$$\alpha_n L \cdot \cot(\alpha_n L) + \frac{vL}{4D} = \frac{(\alpha_n L)^2}{vL/D}$$

HIESTER⁹⁾ らは (7) 式に示したように、着目するイオン「a」が共存イオン「b」と競合吸着する場合の解を、一定濃度流入条件の下で (13) 式として求めた。この場合、解は拡散項を無視した近似解である。

$$\frac{C_a}{C_0}$$

$$= \frac{J(r's', t')}{J(r's', t') + [1 - J(s', r't')] \cdot \exp\{(r'-1)(t'-s')\}} \quad (13)$$

ここで、

$$J(x, y) = 1 - \int_0^x e^{-y-\xi} I_0'(2\sqrt{y\xi}) d\xi$$

$$I_0'(2\sqrt{x'y'}) = \sum_{m=0}^{\infty} (x'y')^m / (m!)^2$$

$$s' = k_7 Q_0 \rho / R, \quad t' = k_7 C_0 (t - LS\rho/R), \quad r' = 1/k_3$$

k_7, k_3 : (7) 式に含まれる定数

Q_0 : 飽和吸着量

S : 断面積

ρ : みかけ密度

R : 流量率

C_a : イオン「a」の間隙水中濃度

また、この時、イオン「a」の吸着濃度 Q_a は次式で表わされる。

$$\frac{Q_a}{Q_0}$$

$$= \frac{1 - J(t', r's')}{J(r's', t') + [1 - J(s', r't')] \cdot \exp\{(r'-1)(t'-s')\}} \quad (14)$$

HOUGHTON⁵⁾ は (2) 式のような 2 次式の吸着モデルを次のような矩形波状の境界条件で解析し、(15) 式を得た。

$$\begin{cases} C = C_0 \\ Q_0 = K_0 + K_1 C_0 + K_2 C_0^2 \end{cases} \quad |x| \leq \frac{L_0}{2}$$

$$\begin{cases} C = 0 \\ Q = 0 \end{cases} \quad |x| > \frac{L_0}{2}$$

上記の条件は、 $-\infty < x < \infty$ において、その一区間、 $-L_0/2 < x < L_0/2$ では初期濃度（液相では C_0 、固相では Q_0 ）が分布（ K_0, K_1, K_2 は定数）していることを意味する。

$$(C/C_0) = \{ \exp(g') \cdot [\operatorname{erf}(p'+h') - \operatorname{erf}(q'+h')] / [1 - \operatorname{erf}(p') + \exp(g') \cdot [\operatorname{erf}(p'+h') - \operatorname{erf}(q'+h')] + \exp(m') [1 + \operatorname{erf}(q')]] \} \quad (15)$$

ここで、

$$\alpha' = p/(1-p)\gamma, \quad U = V/(1+K_1\alpha'),$$

$$\lambda' = 2K_2/\alpha' (1+K_1/\alpha')$$

$$D' = D/(1+K_1/\alpha'), \quad \xi' = x - Ut$$

$$p' = (\xi' + L_0/2)/2\sqrt{D't}, \quad q' = (\xi' - L_0/2)/2\sqrt{D't}$$

$$g' = \lambda' C_0 U (2t\xi' + \lambda' C_0 U t^2 + L_0 t)/4D't$$

$$h' = \lambda' C_0 U t/2\sqrt{D't}, \quad m' = \lambda' C_0 U L_0/2D'$$

DAVIDSON^{12,13)} および LAI¹⁴⁾ らは (1) 式 ($K_0=0$ とする) を矩形波状の境界条件のもとに解析し, (16) 式を得た。この場合, 線形等温吸着式が成立しているにもかかわらず, 溶解性物質の挙動を十分な精度で予測できなかった。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} [G(x, t) - G(x, t-T)] \quad (16)$$

ここで,

$$G(x, t) = \operatorname{erfc}\left[\frac{x-Ut}{\sqrt{4D't}}\right] + 2U \cdot \sqrt{\frac{t}{D'\pi}} \\ \cdot \exp\left[-\frac{x-Ut}{\sqrt{4D't}}\right] - \frac{U}{D'}\left[\frac{D'}{U} + Ut + x\right] \\ \cdot \exp\left[\frac{xU}{D'}\right] \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{x+Ut}{\sqrt{4D't}}\right]$$

MIRSA¹⁵⁾ らは (17) 式で表わされる一次反応型の吸着モデルを, (16) 式の場合と同じ矩形波状流入境界条件の下で解析し, 硝酸性窒素および塩素イオンの挙動を検討した。この解析解は (18) 式で表わされる。

$$\partial Q/\partial t = k_{11}C \quad (17)$$

$$C/C_0 = (1/2)[P(x, t) - P(x, t-T)], \quad t > T \quad (18)$$

ここで,

$$P(x, t) = \exp\left[\frac{x}{2D}(V-\theta)\right] \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x-t\theta}{\sqrt{4Dt}}\right) \\ + \exp\left[\frac{x}{2D}(V+\theta)\right] \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x+t\theta}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (19)$$

$$\theta = \sqrt{V^2 + 4Dk_{11}'}, \quad k_{11}' = k_{11}/\alpha'$$

上述した解析解の初期条件, 境界条件および吸着モデルは単純であり, 実際に想定される汚染を予測するために用いることは難しい。したがって, 多くのパラメータを含む数値モデルを解析するためには解析的手法よりも, 差分的手法が, より有用であると考えられる。

II 非線形吸着モデルとその差分解析

1. 緒言

土壌と土壌水のように溶解性物質の固, 液相間における吸着モデルにおいて, はじめに考慮すべき因子は着目する溶質の濃度である。例えば無担体状の放射性核種が吸着の履歴現象を示さないものと仮定すれば, 溶質は等温吸着式に従って土壌中を流動すると考えられる。しかしながら高濃度の担体を含む場合はイオン交換容量を考慮する必要がある。さらに, 土壌のように種々の粘土鉱

物や化学物質を含み, 形状も複雑な媒体では, 土壌水の流速が遅くても瞬間的に固, 液相間の平衡状態が成立するとは考え難い。また, 一度吸着された物質が種々の要因により土壌水中へ脱離され難い場合もある。したがって, 土粒子の形状や溶質の化学性状を考慮して, 速度定数を導入する必要がある, この場合もそれが単なる定数ではなく, LINDSTROM¹⁰⁾ らが提案したような, 濃度の函数となる吸着モデルについて解析を進める必要がある。

以上に述べた事項を考慮すれば吸着モデルは非線形となり, 解析的に取り扱うことが難しい。したがって, 以下では, これまで解析解の得られていない吸着モデルを差分解析法により取り扱い, 流れ系に適用して固, 液相濃度分布を求め, さらに各モデルに含まれるパラメータと分布形状を検討する。

2. 解析に用いた吸着モデル式

HIESTER⁹⁾ により提案された (7) 式は, 固, 液相中の総イオン濃度 Q_0 および C_0 を考慮すれば (20) 式で表わされる。

$$\partial Q/\partial t = ks'[(Q_0 - Q)C - Ks'(C_0 - C)S] \quad (20)$$

ここで,

Q_0 : イオン交換容量

C_0 : 液中総イオン濃度

Q : 固相濃度

ks' : 吸着速度定数

Ks' : 平衡定数

C : 液相濃度

(20) 式は, 液相中のある濃度 C_0 に対して平衡状態 ($\partial Q/\partial t = 0$) が成立する固相濃度を Q_0 とし, つぎの無次元数を導入すれば (21) 式に変換される。

$$w = C/C_0, \quad q = Q/Q_0, \quad z = x/L, \quad \tau = Vt/L$$

$$\varepsilon_1 = Q_0/Q_0, \quad \varepsilon_2 = C_0/C_0$$

$$Ks = (1 - \varepsilon_1)/(1 - \varepsilon_2), \quad ks = ks' C_0 Q_0 L / V Q_0$$

$$\partial q/\partial \tau = ks\{w(1 - \varepsilon_1 q) - Ksq(1 - \varepsilon_2 w)\} \quad (21)$$

土壌間隙水の流速が遅い場合, 溶質の分子拡散現象を無視できないので, 本研究では (21) 式を (9) 式と連立させた場合を解析する。

ROCHON¹⁶⁾ や SALTELLI¹⁷⁾ らは (17) 式で表わした一次反応式を汚染解析に用いているが, N 次反応式の解析はなされていない。また, 溶質は, それが単一の化学種であっても複数の溶存形態を呈する場合もある。そこで, ここでは, (22) 式のように線形等温吸着式と N 次反応式とを組み合わせたものを, より適用範囲の広いモデル式と考えて解析する。

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K_1 \frac{\partial C}{\partial t} + k_f' C^N \quad (22)$$

(22) 式は、前述した無次元数を用いることにより
(23) 式のように変換される。

$$\partial q / \partial \tau = \partial w / \partial \tau + k_1 w^N \quad (23)$$

ここで、

$$k_1 = k_f' C_e^N L / V Q_e$$

(22) 式では飽和吸着量が考慮されていないため、その右辺第2項に飽和吸着量 (Q_0') を含む式、すなわち (20) 式において $K_s' = 0$ とした式、を代入すれば (24) 式を得る。

$$\partial Q / \partial t = K_1 \partial C / \partial t + k_f' (Q_0' - Q) C \quad (24)$$

LINDSTROM¹⁸⁾ らは固、液相の、ある閉鎖系において、溶質の平衡吸着量に対する吸着被覆率 q ($0 \leq q \leq 1$) とともに、吸着の速度定数が変化するモデルを提案した。さらに、このモデルにおいては、吸着および脱離過程での溶質の付着確率をそれぞれ ω_1 , ω_2 とし、それらを q と関連づけている。このような吸着モデルは、地層のように地下水が流動する系では (25) 式のように表わされる。

$$\partial Q / \partial t = k_f' \omega_1 C - k_b' \omega_2 Q \quad (25)$$

ここで、

$$\omega_1 = 1 - q/2$$

$$\omega_2 = q/2$$

$$k_f' = k_f \cdot \exp[-(\Delta G_0 + \alpha_e)/RT]$$

$$k_b' = k_b \cdot \exp[-\{\Delta G_0' + (1-q)\alpha_e\}/RT]$$

ΔG_0 , $\Delta G_0'$: 吸着および脱離過程の初期活性自由エネルギー

α_e : エネルギー歪係数

R , T : ガス定数および絶対温度

(25) 式において平衡状態が達成された場合 ($q=1$) には $\omega_1 = \omega_2$ となり、吸着および脱離過程の確率は等しくなる。

以上、(20), (22), (24) および (25) 式はすべて非線形吸着モデルであるため、次項では例として (25) 式を差分解析する手法を概説する。

3. 非線形吸着式の疑似線形化と差分解析

(25) 式において、ある液相濃度 C_e と平衡状態にある固相濃度 Q_e を考えると、 $\partial Q / \partial t = 0$ であり、かつ $q=1$ であることから次式が得られる

$$k_b = \frac{C_e}{Q_e} k_f \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0 - \Delta G_0' + \alpha_e}{RT}\right) \quad (26)$$

(26) 式を (25) 式に代入し、前述した無次元数 w , q , z および τ を用いれば (27) 式が誘導される。

$$\frac{1}{k_r} \cdot \frac{\partial q}{\partial \tau} = w \left(1 - \frac{q}{2}\right) \exp(-\beta q) - \frac{q^2}{2} \exp[-\beta(2-q)] \quad (27)$$

ここで、

$$k_r = \frac{k_f C_e L \exp(-\Delta G_0 / RT)}{Q_e V}, \quad \beta = \frac{\alpha_e}{RT}$$

一般的に非線形式を差分解析するには、それを線形式に変換する必要がある、ここでは LEE¹⁹⁾ により開発された疑似線形化法の適用を試みる。

いま、(27) 式に含まれる未知函数 w , q を、それぞれ w_{n+1} , q_{n+1} とし、既知函数と想定する w_n , q_n 近傍に、(27) 式の右辺を展開すれば、(28) 式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_r} \cdot \frac{\partial q_{n+1}}{\partial \tau} \simeq & F(w_n, q_n) + \left. \frac{\partial F}{\partial w} \right|_{w=w_n} \cdot (w_{n+1} - w_n) \\ & + \left. \frac{\partial F}{\partial q} \right|_{q=q_n} \cdot (q_{n+1} - q_n) \end{aligned} \quad (28)$$

(28) 式の右辺を未知函数 q_{n+1} , w_{n+1} について整理すれば (29) 式を得る。

$$F_{n+1} = \frac{1}{k_r} \cdot \frac{\partial q_{n+1}}{\partial \tau} = -a_n q_{n+1} + b_n w_{n+1} + c_n \quad (29)$$

ここで、

$$\begin{aligned} a_n = & [1/2 + (1 - q_n/2)\beta] w_n \exp(-\beta q_n) \\ & + (1 + \beta q_n/2) q_n \exp[-\beta(2 - q_n)] \end{aligned} \quad (30)$$

$$b_n = (1 - q_n/2) \exp(-\beta q_n) \quad (31)$$

$$\begin{aligned} c_n = & [1 + (2 - q_n)\beta] w_n q_n \exp(-\beta q_n) \\ & + (1 + \beta q_n) q_n^2 \exp[-\beta(2 - q_n)] \end{aligned} \quad (32)$$

一方、多孔性媒質内における物質移動を表わす (9) 式についても同様の無次元数を用いれば (33) 式が得られる。

$$\frac{\partial w_{n+1}}{\partial \tau} + K_r \frac{\partial q_{n+1}}{\partial \tau} = K_p \frac{\partial^2 w_{n+1}}{\partial z^2} - \frac{\partial w_{n+1}}{\partial z} \quad (33)$$

ここで、

$$K_r = Q_e(1-p)\gamma/pC_e, \quad K_p = D/VL$$

結局、(33) および (29) 式を用いて、未知函数 w_{n+1} , q_{n+1} を求めることになる。このさい、任意の函数形で表わされる流入境界条件および初期分布条件はつぎのとおりである。

$$q_{n+1} = f(z), \quad w_{n+1} = g(z) : \tau = 0, \quad 0 < z < 1$$

$$w_{n+1} = h(\tau) : \tau > 0, \quad z = 0$$

$$\partial w_{n+1} / \partial z = 0 : \tau > 0, \quad z = 1$$

すなわち、 $\tau=0$ および $z=0$ ではデータとして任意の値 $g(z)$, $f(z)$, $h(\tau)$ を与えることができるため、解析的手法を用いる場合のように、単純な条件を設定する必

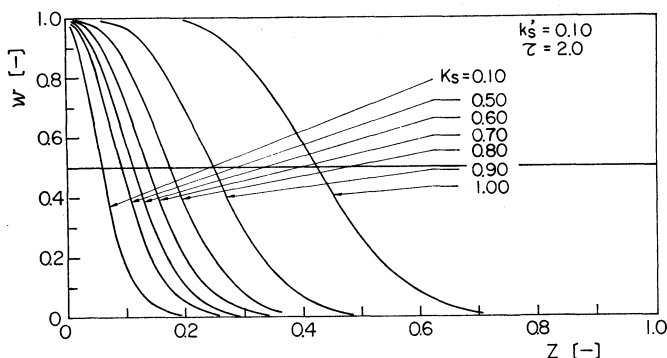


Fig. 1 Concentration profiles in the solution phase obtained for various equilibrium constants, where the inflow volume is 2τ respectively.

要はなく、ここに差分的手法の特色がある。

無次元距離 (z) および時間 (τ) に関する函数, w_{n+1} , q_{n+1} およびそれらの偏微分形の差分には CRANK-NI-COLSON による表示に類似したものを用いた。なお、差分表示法や未知函数を求める手順などは別に報告したので²⁰⁾、ここでは省略する。

III 差分解結果および考察

HIESTER らが提案した (21) 式について、拡散項を無視しない (9) 式と連立させた差分解析により得た液相濃度分布 $w(C/C_0)$ の結果を Fig. 1 に掲げる。ここでは平衡定数 K_s をパラメータとし、他の定数としては次の値を用いた

$$\begin{aligned} p &= 0.4 \text{ (-)} & \gamma &= 2.6 \text{ (g/cm}^3\text{)} \\ V &= 2 \text{ (cm/hr)} & D/V &= 0.01 \text{ (cm)} \\ L &= 50 \text{ (cm)} & Q_0 &= 5.0 \text{ (unit/g)} \\ C_0 &= 5.0 \text{ (unit/cm}^3\text{)} & C_e &= 0.5 \text{ (unit/cm}^3\text{)} \\ \varepsilon_2 &= 0.1 \text{ (-)} \end{aligned}$$

K_s は、着目する溶質の平衡状態における液相中の濃度分率 ε_2 (C_e/C_0)、および固相における吸着容量分率 ε_1 (Q_0/Q_0) により表わされる平衡定数 $[(1-\varepsilon_1)/(1-\varepsilon_2)]$ であり、これらの関係は Fig. 2 のように図示される。たとえば ε_2 を一定として K_s を大きくすれば、 ε_1 は小さくなる。このことは土砂の溶質に対する平衡時の吸着濃度が低くなることを意味している。したがって、Fig. 1 に示したように、いずれの曲線も流入量を 2τ としたにもかかわらず、 K_s が大きくなる。すなわち ε_1 が小さくなるにつれて、流入濃度 C_0 に対する間隙水中の濃度分布の進行は速くなることがわかる。

つぎに、 ε_1 を一定 (0.9) に保ち、速度定数 ks' を 0.05, 0.10 および 0.5 とした場合の液相濃度分布の結

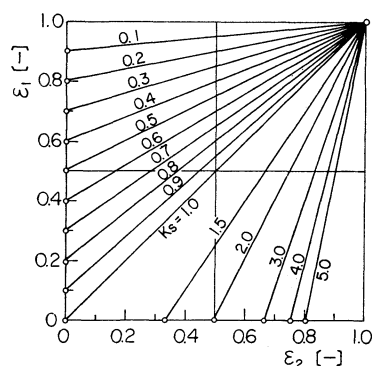


Fig. 2 The isotherm equilibrium obtained for the parameter, K_s .

果を、流入流量が 0.4, 2 および 4τ の各場合について計算した。その結果を Fig. 3 に示す。これによれば ks' が小さいほど濃度フロントが分散されることがわかる。すなわち、カラム実験などの破過曲線にみられる立ち上りの濃度勾配について、分散係数 D 以外に、速度定数を導入することにより、実験結果と理論曲線との適合性を検討することが可能である。

流下方向のある地点 ($z=0.4$) において、 K_s を一定 (1.0) に保ち、 ks' をパラメータとした場合の吸着速度 $\partial s/\partial \tau$ の時間変化を計算した結果を Fig. 4 に示す。これによれば、 ks' が大きくなるにつれて、 $\partial q/\partial \tau > 0$ の範囲 (フロント部) が狭く、吸着現象が速く終了していることが明らかである。

(33) 式に含まれている分散係数は、間隙内の平均流速が非常に小さい場合は分子拡散係数に近似され、流速が大きくなればメカニカルな分散現象が卓越して、 D/V 値が分散量を規定する多孔性媒体に特有な物理定数とな

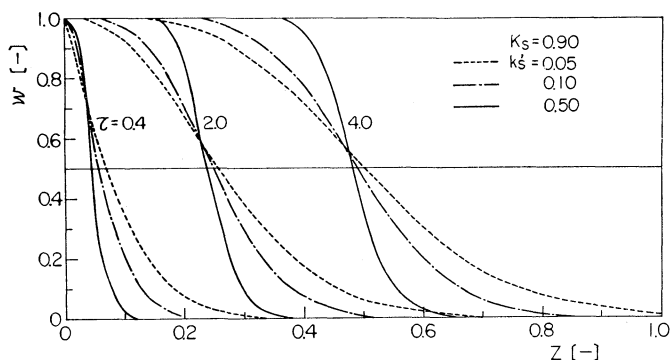


Fig. 3 The effect of the rate constant on the concentration profiles in the solution phase for 0.4, 2 and 4τ inflow volume.

る²¹⁾。

そこで、 D/V 値を、0.045, 0.45 および 4.5 (cm) とした場合 ($V=2$ cm/h) の液相濃度分布を、 2τ の流入量について計算した。その結果を Fig. 5 に掲げる。これによれば D/V 値が1以上になれば、分散項が濃度分布に及ぼす影響の大きいことが推定される。

飽和吸着量を考慮していない吸着モデル (22) 式を、以下の定数について計算した結果を Fig. 6 に示す。これらは、流下方向4地点 ($z=0.1, 0.2, 0.3$ および 0.4) での間隙水中濃度を、矩形波状流入境界条件 (4τ) で求めた結果である。

$$\begin{aligned} K_1 &= 2.0 \text{ (cm}^3/\text{g)} & k_t' &= 0.316 \text{ (l/h)} \\ C_e &= 0.1 \text{ (unit/cm}^3) & Q_e &= 0.475 \text{ (unit/g)} & N &= 2 \\ D/V &= 0.074 \text{ (cm)} & V &= 150 \text{ (cm/h)} \end{aligned}$$

これによれば、濃度フロントが通過する間の流出濃度の上昇は認められるが、 $w(C/C_e)$ が1に漸近せずにプラトー状態が出現する。

この現象を検討するために、破過曲線としてではなく流れ軸方向の固、液相濃度分布を計算した。その結果を Fig. 7 に掲げる。これによれば、(22) 式右辺第2項が飽和吸着量を考慮しない非可逆項であるため、流入量が増加する(吸着時間が長くなる)につれて固相濃度は増加している。一方、液相濃度の分布は、流入量の増加とともに包絡線を形成する様相を示している。これは、濃度フロント部が通過した後の、微小時間における流れ軸方向の各地点で、単位媒体層当たりの流入量が吸着量と流出量について平衡状態を保ち、さらに、流下方向に溶質が移動するにつれて、吸着損失により、液相濃度が低下するためである。このように、 $w(C/C_e)$ が1以下で、流出破過曲線にプラトー状態が出現する現象は、¹³¹I や ⁹⁰Y など^{22,23)}の場合について報告されている。

(22) 式において $N=1$ 、さらに飽和吸着量 Q_0' を考

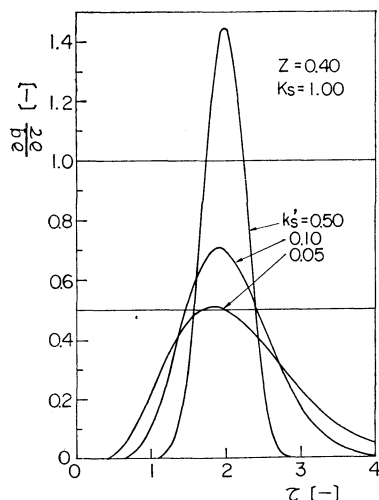


Fig. 4 The change of adsorption rate, $\partial q/\partial \tau$ at a dimensionless distance, $z=0.4$ with inflow volume of a constant concentration.

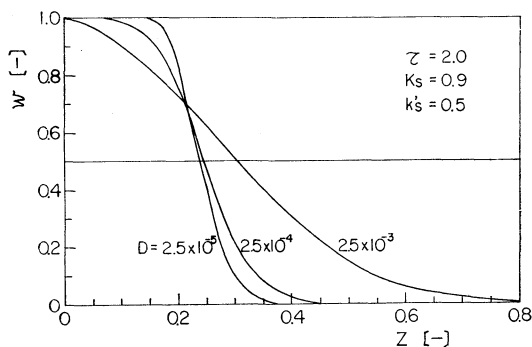


Fig. 5 The effect of dispersion coefficient on the concentration profile.

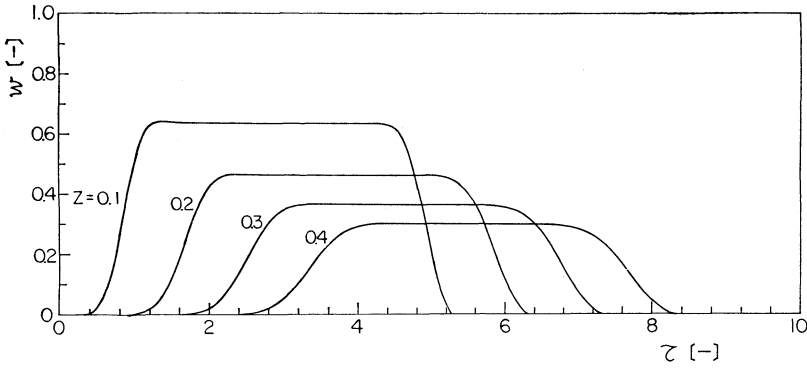


Fig. 6 The breakthrough curves at four distances, described using the Eq. (22).

慮した (24) 式の計算結果を Fig. 8 に掲げる。この場合の流入条件も Fig. 6 と同じ矩形波状 (4τ) であり、用いたパラメータは以下のとおりである。

$$Q_0' = 0.5 \text{ (unit/g)}, \quad C_e = 0.1 \text{ (unit/cm}^3\text{)}, \\ K_1 = 2.0 \text{ (cm}^3\text{/g)}, \quad k_t'/V = 0.1 \text{ (cm}^2\text{/unit)}$$

Fig. 8 によれば、Fig. 6 ではプラトー状態を示していた破過曲線が、徐々に 1 に漸近していくことがわかる。これは、ここでは飽和吸着量を考慮しているため、吸着濃度 Q が増加するにつれて、 $Q_0' - Q$ が小さくなる、すなわち、この項を含む (24) 式で表わされる吸着速度が小さくなるため、それに対応して液相濃度が増加するものと考えられる。このような現象は、 ^{144}Ce や ^{32}P のカラム実験結果^{22,24)}に報告されている。また、単一の放射性核種においても、可逆および非可逆の溶存成分が混在するような吸着分布を示す結果²⁵⁾も認められている。

Fig. 9 には、(24) 式において、この第 1 項のかわりに (20) 式を用いた場合の、固、液相濃度分布を示す。用いたパラメータは、以下のとおりである。

$$C_0 = 1.0 \text{ (unit/cm}^3\text{)}, \quad C_e = 0.05 \text{ (unit/cm}^3\text{)}, \\ Q_0 = 2.5 \text{ (unit/g)}, \quad Q_e = 0.28 \text{ (unit/g)}, \\ Q_0' = 0.1 \text{ (unit/g)}, \quad V = 150 \text{ (cm/h)}, \\ k_s' = 40 \text{ (cm}^3\text{/unit}\cdot\text{h)}, \quad k_t' = 50 \text{ (cm}^3\text{/unit}\cdot\text{h)}$$

この計算条件は、 4τ までの矩形波を、その後 6τ まで流出移動させた (合計 10τ 流入させた) ものである。これによれば、(24) 式、第 2 項の非可逆吸着項のために、流入した一定量 (4τ) の溶質は流下方向へ移動するにつれて固相 (破線) 側に移行し、液相 (実線) の濃度分布が次第に小さくなる。また、飽和吸着濃度 (Q_0') を考慮した非可逆項のために、固相に吸着された溶質は、液相濃度が移動してゼロになっても完全に脱離されない。

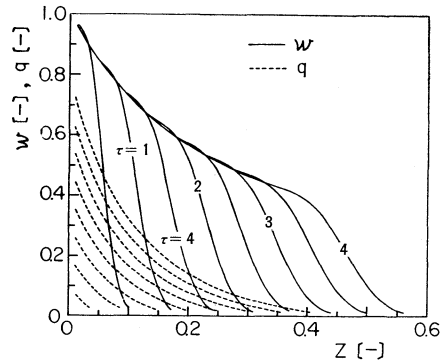


Fig. 7 The concentration profiles for 4τ inflow volume, described using the Eq. (22).

以上は、種々の組み合わせたモデルについて分布を検討したが、最後に、吸着速度定数が吸着濃度の函数となる (25) 式の差分解析結果について述べる。Fig. 10 には、以下のパラメータを用い、(26)、(33) 式を連立させた固、液相濃度分布を掲げる。

$$C_e = 0.1 \text{ (unit/cm}^3\text{)}, \quad Q_e = 0.15 \text{ (unit/g)}, \\ V = 10 \text{ (cm/h)}, \quad k_r = 17 \text{ (-)}, \quad \beta = 0.5 \text{ (-)}$$

この結果も、前図と同様に、 4τ までは $w=1$ 、その後の 10τ までは $w=0$ とした境界条件の下で得た分布である。これによれば、これらの分布は、解析解で得られる線形モデルで示されるような対称形ではなく、フロント部側に歪んでいる。Fig. 11 は、これらの分布を流下地点 $z=0.1, 0.2, 0.3$ および 0.4 での破過曲線として計算した結果であり、これでは、テーリング現象が表現されている。なお、カラム実験によりテーリング現象が示されるものには ^{110}mAg や ^{137}Cs ^{22,26)} などがある。

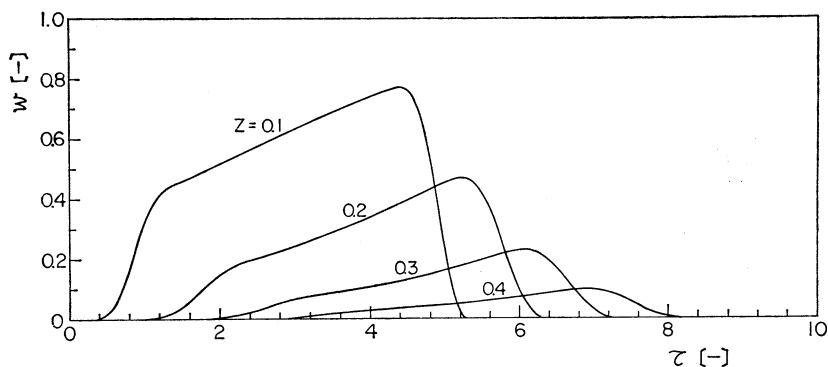


Fig. 8 The breakthrough curves at four distances, described using the Eq. (24).

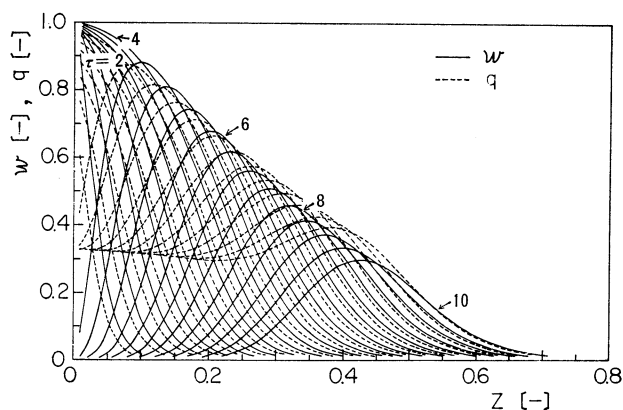


Fig. 9 The concentration profiles for a 4τ rectangular inflow wave, where the sorption is obeyed to both reversible and irreversible reaction with an adsorption concentration of saturation.

IV 結 語

本研究では、放射性廃液の陸地もしくは地層保管に際しての事故的漏洩を想定し、比較的狭少な範囲に限定される汚染の進行を、精度よく推定するための吸着モデルの検討、およびその解析の必要性を論じた。ついで、従来得られている解析解の適用限界が、主として線形の吸着モデル、および単純な初期、境界条件の場合に限られることを指摘するとともに、これらの制約条件を必要としない差分解析の利点を論じた。本研究では、吸着モデルとしては、従来提案されたものを用いているが、それらを組み合わせたもの、および非線形であるために検討されていないモデルなどを流れ系に適用し、差分解析を行なった。得られた主な結果は以下のとおりである。

- (i) 差分解析法では、振動しない安定な解を得た。
- (ii) HIESTER らの提案した吸着モデルを拡散項も

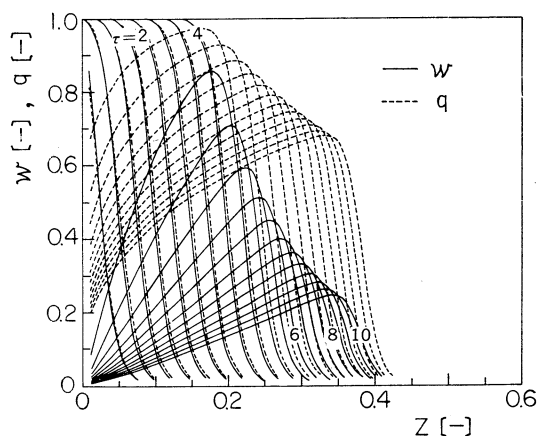


Fig. 10 Asymmetrical concentration profiles described for a rectangular inflow wave using Lindstrom's model.

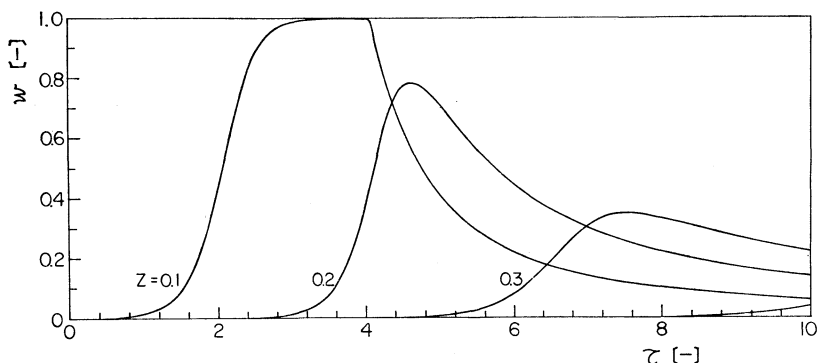


Fig. 11 The breakthrough curves which show the tailing edge, described using the Eq. (25).

含めた流れ系に適用し、パラメータが濃度分布に及ぼす影響を検討した。

(iii) 流出破過曲線において、流出濃度が流入濃度よりも低い濃度でプラトー状態が達成される機構を、多孔性吸着媒体内の濃度分布を求めることにより明らかにした。

(iv) 破過曲線の立ち上りの勾配が2段階になるような現象を、飽和非可逆吸着反応式を用いて説明した。

(v) 以上のほか、難脱離性成分やテーリングなどが分布に現われる現象を、差分解析により明らかにした。土壌の物理、化学特性が複雑であることから、今後はケーススタディとして放射性核種の土壌中における挙動をさらに累積し、本研究で述べた手法を用いて吸着モデルを作成して行くことが必要と考えられる。

参考文献

- 1) M. WINTER, L.A. KÖNING and H. SCHULER; Proceedings of International Radiation Protection Association, Vol. 2, p.621 (1977).
- 2) 松村 隆; ソ連における放射性廃水の地中処分、核分裂生成物の処理・処分に関する専門研究会、京都大学原子炉実験所 (1972).
- 3) C.W. BOAST; Modeling the movement of chemicals in soils by water, *Soil Sci.*, **115**, 224 (1973).
- 4) L. LAPIDUS and N.R. AMUNDSON; Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns, *J. Phys. Chem.*, **56**, 984 (1952).
- 5) G. HOUGHTON; Band shapes in non-linear chromatography with axial dispersion, *J. Phys. Chem.*, **67**, 88 (1963).
- 6) F.T. LINDSTROM and L. BOERSMA; Theory of chemical transport with simultaneous sorption in a water saturated porous medium, *Soil. Sci.*, **110**, 1 (1970).
- 7) C.A. BOWER, W.R. GARDNER and J.O. GOERTZEN; Dynamics of cation exchange in soil columns, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **21**, 20 (1957).
- 8) S.H. LAI and J.J. JURINAK; Numerical approximation of cation exchange in miscible displacement through soil columns, *ibid.*, **35**, 894 (1971).
- 9) N.K. HIESTER and T. VERMEULEN; Saturation performance of ionexchange and adsorption columns, *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 505 (1952).
- 10) F.T. LINDSTROM, L. BOERSMA and D. STOCKARD; A theory on the mass transport of previously distributed chemicals in a water saturated sorbing porous medium, *Soil Sci.*, **111**, 192 (1971).
- 11) W.C. BASTIAN and L. LAPIDUS; Longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. Finite Column, *J. Phys. Chem.*, **60**, 816 (1956).
- 12) J.M. DAVIDSON, 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**, 629 (1968).

- 13) J.M. DAVIDSON and R.K. CHANG; Transport of picloram in relation to soil physical conditions and pore-water velocity, *ibid.*, **36**, 257 (1972).
- 14) S.H. LAI and J.J. JURINAK; The transport of cations in soil columns at different pore velocities, *ibid.*, **36**, 730 (1972).
- 15) C. MIRSA and B.K. MISHRA; Miscible displacement of nitrate and chloride under field conditions, *ibid.*, **41**, 496 (1977).
- 16) J. ROCHON, D. RANÇON and J.P. GOURMEL; Recherche en laboratoire sur la retention et products de fission et de transuraniens, IAEA-SM-243/155 (1979).
- 17) A. SALTELLI; Migration modelling of different plutonium chemical forms through porous media, "The Migration of Long-lived Radionuclides in the Geosphere," p. 165 (1979), Bruxelles.
- 18) F.T. LINDSTROM, R. HAQUE and W.R. CO-SHOW; Adsorption from solution. III. A new model for the kinetics of a adsorption-desorption processes, *J. Phys. Chem.*, **74**, 495 (1970).
- 19) S.P. LEE; "Quasilinearization and Invariant Imbedding," p. 52 (1968), Academic Press, New York and London.
- 20) M. FUKUI; Evaluation of a combined sorption model for describing cesium transport in a soil, *Health Phys.*, **35**, 555 (1978).
- 21) M. FUKUI and K. KATSURAYAMA; Fundamental study on longitudinal dispersion of tritiated water through porous media, *ibid.*, **28**, 717 (1975).
- 22) 福井正美, 桂山幸典; 飽和砂層内における放射性核種の挙動に関する研究(Ⅱ), 保健物理, **11**, 193 (1976).
- 23) 井上頼輝, 森澤真輔; 非イオン状⁹⁰Yの地中移動, 日本原子力学会誌, **18**(7), 47 (1976).
- 24) 福井正美, 桂山幸典; 土壌水中における長寿命放射性核種の移動, 保健物理, **11**, 275 (1976).
- 25) 福井正美, 桂山幸典; 飽和砂層内における放射性核種の挙動に関する研究(Ⅲ), 保健物理, **13**, 93 (1978).
- 26) 福井正美, 桂山幸典; 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, 土木学会論文報告集, 第254号, p.37 (1976).