

II-440

ベントナイトの多成分吸着特性

電力中央研究所 正員 五十嵐 敏 文
 電力中央研究所 正員 河西 基
 電力中央研究所 正員 馬原 保典

1. はじめに

低レベル放射性廃棄物の陸地処分時安全評価上、土壤中の主要イオン交換・吸着体である粘土鉱物の吸着特性を把握することは重要である。本報では、粘土鉱物の中でも特にイオン交換容量(CEC)が大きなモンモリロナイトを主成分とし、また高レベル放射性廃棄物の地層処分時のバックフィル材としても注目されているベントナイトについて、地下水中の主要陽イオン(Ca²⁺, Mg²⁺など)共存系でのCo, Srの吸着特性を実験的に検討した。

2. 実験方法

実験は、所定濃度のCa溶液, Ca・Mg混合溶液あるいは水道水中に被吸着質として非放射性のCo, Sr溶液を加え、さらに一定量の粉末状のベントナイトを添加し、液相中のCo, Srの濃度変化からその吸着量を求めた(バッチ法)。実験のフロー図を図1に示す。なおCa溶液およびCa・Mg混合溶液には、あらかじめNaHCO₃ 50 mg/lを添加し、溶液pHが中性付近となるように調整した。このpH調整によって溶液にNa⁺イオンが共存することになるが、この程度のNa⁺濃度では、Co, Srの吸着量に対してほとんど影響を及ぼさない¹⁾。また本実験のpH範囲では、Sr, Ca, Mgに加えてCoもイオン態であった²⁾。

3. 結果

3.1 Co・Ca共存系におけるCoの吸着等温線 図2にCoおよびCaの初期液相中濃度をパラメータとしてCoの吸着等温線を示す。なお図中の破線はCo単一成分系の結果である。図2から溶液中にCaが共存しない系では、Coの吸着等温線はCoの初期濃度に依存しないラングミュア型となるが、Caが共存すると、Caの初期濃度の増加とともにCoの吸着量は減少し、またCoの初期濃度によって吸着等温線も異なる。すなわちCo・Ca共存系におけるCoの吸着等温線は、Coおよび共存Caの初期濃度依存性を示す。

3.2 イオン交換平衡 Co・Ca共存系において、Co同様Caの液相中の濃度減少も認められることから、Caもベントナイトに吸着されCoとCaとの間の競合が想定される。さらにベントナイトへのCoおよびCaの吸着がほとんど瞬時的におこり²⁾、また0.1 NCH₃COONH₄の添加によって、ベントナイトに吸着されていたCoおよびCaのすべてが瞬時的に溶液中に脱離することが確かめられた。これらのことから、次式に示すイオン交換反応式を考え、その平衡定数である2成

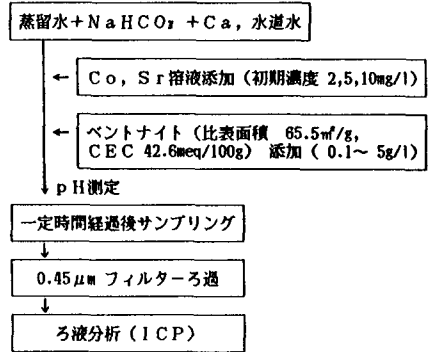


図1 バッチ式吸着実験フロー図

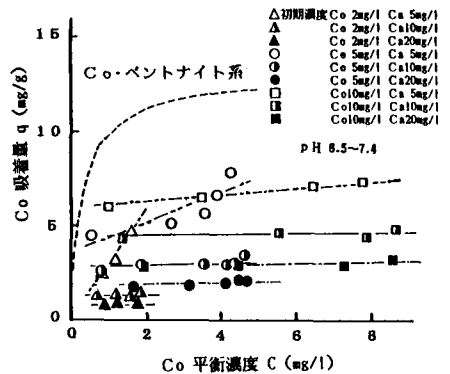


図2 Co・Ca・ベントナイト系吸着等温線

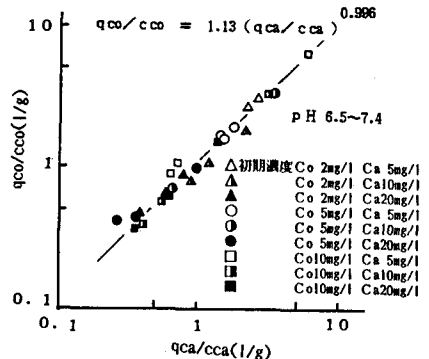
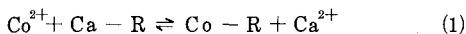


図3 Co-Ca交換等温線 (Co・Ca・ベントナイト系)

分間の選択係数の値を調べた。



$$K_{\text{ca}}^{\text{Co}} = \frac{[\text{Co} - \text{R}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{Ca} - \text{R}]} = \frac{q_{\text{co}}/C_{\text{co}}}{q_{\text{ca}}/C_{\text{ca}}} = \frac{kd^{\text{Co}}}{kd^{\text{Ca}}} \quad (2)$$

ここに、R：イオン交換体(ベントナイト)、 $K_{\text{ca}}^{\text{Co}}$ ： Co^{2+} イオンの Ca^{2+} イオンに対する選択係数、 q_{co} 、 q_{ca} ： Co 、 Ca の吸着量、 C_{co} 、 C_{ca} ： Co 、 Ca の液相中濃度、 kd^{Co} 、 kd^{Ca} ： Co 、 Ca の分配係数

図3は、 $\text{Co} - \text{Ca}$ 系における Co および Ca の固液相中濃度から、縦軸に $q_{\text{co}}/C_{\text{co}}$ (Co の分配係数)、横軸に $q_{\text{ca}}/C_{\text{ca}}$ (Ca の分配係数)をプロットした $\text{Co} - \text{Ca}$ 交換等温線である。図3から Co および Ca の初期濃度によらず

$$q_{\text{co}}/C_{\text{co}} = K_{\text{ca}}^{\text{Co}} (q_{\text{ca}}/C_{\text{ca}})^{\beta} \quad (\beta \doteq 1) \quad (3)$$

なる関係が見出され、式(1)で表示されるイオン交換反応がベントナイトの主要吸着機構であることがわかる。 $\text{Sr} - \text{Ca}$ 共存系についても同様に $\text{Sr} - \text{Ca}$ 交換等温線を描くと図4となる。図4の $q_{\text{sr}}/C_{\text{sr}}$ と $q_{\text{ca}}/C_{\text{ca}}$ との直線関係から式(3)が $\text{Sr} - \text{Ca}$ 間でも成立する。また $K_{\text{ca}}^{\text{Co}}$ と $K_{\text{ca}}^{\text{Sr}}$ とを比較すると、若干 $K_{\text{ca}}^{\text{Sr}}$ の方が大きいので、 Ca の分配係数を基準とした場合、 Co よりも Sr の方がベントナイトに吸着されやすいと考えられる。

3.3 多成分系の選択係数 通常の地下水中には Ca の他にも種々の陽イオンが共存し多成分系をなしている。そこで、 Ca の他に Mg 、 K 等が共存する多成分系の $K_{\text{ca}}^{\text{Co}}$ を検討した。図5に $\text{Co} - \text{Ca} - \text{Mg}$ 系および $\text{Co} - \text{水}$ 系の水道の $\text{Co} - \text{Ca}$ 交換等温線を示す。図中の実線は $\text{Co} - \text{Ca}$ 2成分系の交換等温線である。図5から Co 、 Ca 以外のイオンが共存しても、 $K_{\text{ca}}^{\text{Co}}$ の値は変化しない。すなわち2成分間の選択係数は、2成分以外のイオンが共存しても変化しないと考えられる。

3.4 選択係数に及ぼすpHの影響 選択係数に及ぼすpHの影響を把握するために、2成分あるいは3成分系において添加した NaHCO_3 50 mg/lの代わりに、 NaHCO_3 50 mg/lに1 NHClを数滴添加した溶液(pH 5.5~6)および Na_2CO_3 を添加した溶液(pH 9.8~10)を実験に供した。図6に $\text{Sr} - \text{Ca}$ 交換等温線を示す。図中の実線は、 $\text{Sr} - \text{Ca}$ 2成分系の結果である。図6から溶液pHが5.5~10程度の間で変化しても $K_{\text{ca}}^{\text{Sr}}$ の値はほとんど変化しないと考えられる。このことは、 H^+ イオンも一種の共存イオンと考えると3.3の結果からも説明できる。

4. まとめ

ベントナイトによる Co 、 Sr の多成分吸着特性を実験的に検討した結果、 Ca を基準とした選択係数は Co 、 Sr 、 Ca の初期濃度、 Ca 以外の共存イオンおよびpHに影響されない指標となりうる事が判明した。

<参考文献> 1)五十嵐ら；昭61日本原子力学会年会，H15(1986) 2)五十嵐ら；電中研報告385006(1985)

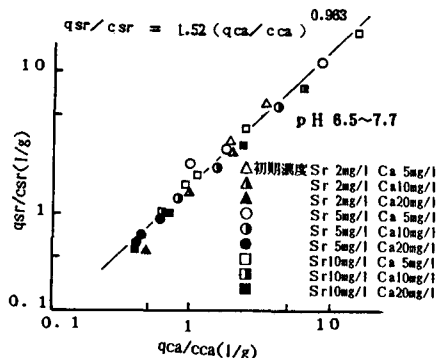


図4 Sr-Ca交換等温線(Sr・Ca・ベントナイト系)

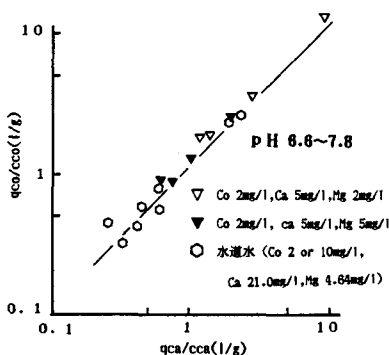


図5 Co-Ca交換等温線
(Co・Ca・Mg・ベントナイト系)

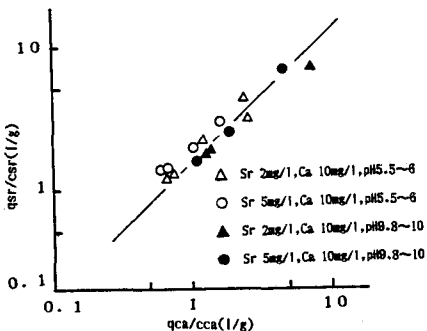


図6 Sr-Ca交換等温線
(pHの影響, Sr・Ca・ベントナイト系)