

II-560

コバルトの砂への吸着特性

（財）電力中央研究所 五十嵐敏文

（株）シー・アール・エス 黒沢 健哉

1. はじめに

コバルト(Co)は、低レベル放射性廃棄物に含まれる主要核種の一つである。そのため、放射性廃棄物の地中処分に際しては、Coの地中での吸着・移行挙動を解明し、それを評価するモデルを構築することは必要である。しかし、Coは他の主要陽イオン核種であるストロンチウム(Sr)やセシウム(Cs)と異なり、酸～中性領域で Co^{2+} の形態をとるが、アルカリ性領域では水酸化物である $\text{Co}(\text{OH})_2$ の形態をとることが知られている。このため、Coの土壌への吸着は、イオン交換反応以外の機構も作用することが考えられる。実際、このことを示す実験および観測結果は従来より幾つか報告されている^{1)～4)}。しかし、Coの化学形態と吸着特性とを直接結び付けた研究例は少ない。本報では、丹保らの硫酸アルミニウムを用いた凝集処理⁵⁾によって非放射性Coの化学形態を推定するとともに、その砂層中移行特性をカラム実験によって検討する。

2. 実験方法

硫酸アルミニウムを用いた凝集処理は、水道水に所定濃度のCoを添加し、さらに硫酸アルミニウム溶液をAlとして5mg/l以下となるように添加し、HClあるいはNaOH溶液でpH調整後、10分間マグネチックスターで攪拌した。その後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、ろ液中のCo濃度を分析した。

カラム吸着実験に使用した試料は、粒径が0.15～0.30mmの豊浦標準砂（比重2.62、陽イオン交換容量0.90 meq/100g）である。この試料を内径16mmのアクリル製カラムに充填し、定流量ポンプにより流速を一定にして、Co溶液を通水した。カラム端からの流出

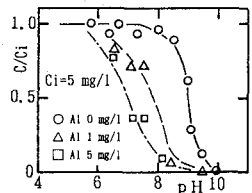
表－1 カラム実験ケース一覧

RUN	SOLUTION	SAND LAYER THICKNESS L (cm)	POROSITY θ (-)	DARCY VELOCITY θV (cm/h)
1	Co 5mg/l, Ca 5mg/l, NaHCO_3 50mg/l	10.3	0.42	24.0
2	Co 5mg/l, CaCl_2 10mg/l, NaHCO_3 50mg/l	10.5	0.39	23.0
3	Co 5mg/l, CaCl_2 20mg/l, NaHCO_3 50mg/l	10.1	0.39	23.9
4	Co 5mg/l, CaCl_2 10mg/l, NaHCO_3 50mg/l	7.0	0.39	24.4
5	Co 5mg/l, CaCl_2 10mg/l, NaHCO_3 50mg/l	3.5	0.40	25.1
6	Co 5mg/l, CaCl_2 10mg/l	10.2	0.37	24.3

水はフラクションコレクターにより分画し、Coならびに共存CaとMgをICPで分析することによって破過曲線を描いた。なお、Co溶液の作成には CoCl_2 を用い、地下水を模擬するために NaHCO_3 50mg/l、 CaCl_2 をCaとして5～20 mg/l共存させた。実験ケースを表－1に示す。

3. 実験結果

3.1 凝集処理 図－1はAl添加率をパラメータとしたCoの溶液中残存濃度を示す。図中の縦軸は、凝集処理前濃度 C_i に対する凝集処理後すなわちろ液濃度 C の比である。この図から、CoはpH 9付近から不溶性の水酸化物を形成するが、Alの添加によってその不溶性領域が酸性側に移動することがわかる。これは、Alによる凝集処理によってCoが液相から除去されたことを示す。この傾向は、溶媒として蒸留水を用いた場合にも認められたため、イオン強度が蒸留水と水道水との間の値をとるカラム実験で使用した模擬地下水でも同様の結果を推定できる。丹保ら⁵⁾によれば、この領域ではCoの加水分解が起こるが、不溶化までには至らない溶解性コロイドの形態となると推定している。図－1は、Coの化学形態がpHによって大きく異なることを示している。



図－1 Al凝集処理によるCoの除去

3.2 カラム吸着実験 Run1におけるCoの破過曲線を図－2に示す。図中には、CaとMgの流出曲線も示す。この図から、Coの破過に先行して、砂表面に既に吸着していた交換性CaとMgの流出が認められる。また、Coの十分破過した時点の流出濃度（以下、最終流出濃度と呼ぶ）は相対濃度（＝流出濃度 C ／流入濃度 C_i ）表示で1には達しないこともわかる。図－3は共存Ca濃度のCo破過曲線に及ぼす影響(Run1, 2, 3)を示す。この図から、Ca濃度の増加とともにCoの破過が早く進むが、Co最終流出濃度は変化しないことがわかる。図－4

は砂層厚の影響(Run1, 4, 5)を示す。この図から、砂層厚の増加によってCo最終流出濃度は減少することがわかる。これらの結果を踏まえ、Co吸着に関して比較的初期に顕著に発現すると考えられるイオン交換反応である可逆吸着を分配係数Kdで、後期に顕著に発現すると考えられる不可逆吸着を液相濃度の一次反応定数Kwで表現すると、Coの砂層中移行は次式で表される。

$$\left(1 + \frac{\rho_b \cdot K_d}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = -V \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - K_w \cdot C$$

ここに、 ρ_b : 土壌充填密度 [ML⁻³]、 θ : 間隙率 [-]、 C : 液相濃度 [ML⁻³]、 t : 時間 [T]、 V : 間隙平均流速 [LT⁻¹]、 x : 距離 [L]、 D : 分散係数 [L²T⁻¹]

図-3および4には、上式を用いて、Kd, D, Kwを実測値と一致するように設定した解析結果も描いた。これら実測値と解析結果との比較から、Kdは砂層厚の影響は受けないが、共存Ca濃度の増加とともに減少すること、Kwは共存Ca濃度および砂層厚の影響をともに受けないことが明らかになった。なお、Run1~5においてはNaHCO₃ 50mg/lが共存し、流出液のpHは7~8の中~弱アルカリ性であった。一方、NaHCO₃ 50mg/lが共存しないRun6では、流出液のpHは5.2~6.3の弱酸性になり、図-5に示す破過曲線を得た。この図からCoの最終流出濃度は流入濃度と一致し、Kwはゼロとなることがわかる。また、Kdは共存Ca濃度が等しいRun2と比較すると減少することもわかる。このKdの減少は、pHの低下に伴い砂の持つ陽イオン交換容量が減少することに起因すると考えられる。Run6のKwがゼロとなることは、不可逆吸着がこの場合作用しないことを示唆する。

以上の結果から、KwがゼロとならないRun1~5のpH領域では、Coは凝集処理で除去できる溶解性コロイドとなり、Kwがゼロと

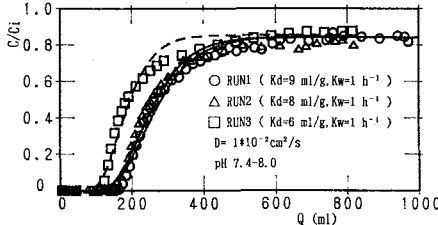


図-3 Co破過曲線に及ぼす共存Caの影響

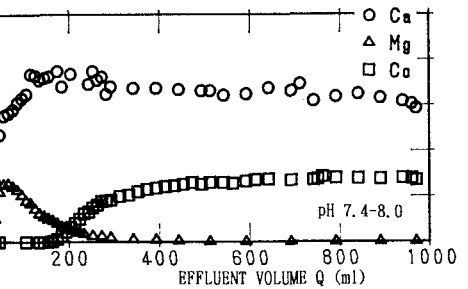


図-2 Co, Ca, Mg流出曲線(RUN1)

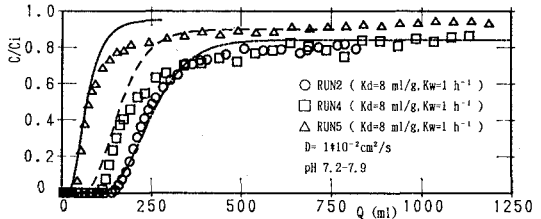


図-4 Co破過曲線に及ぼす砂層厚の影響

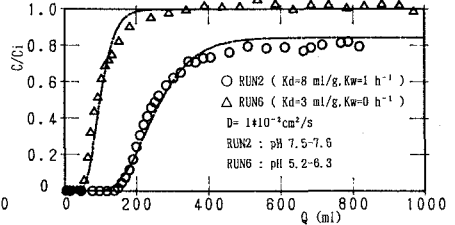


図-5 Co破過曲線に及ぼすpHの影響

なるRun6のpH領域では、Coは凝集処理で除去できないイオン形のCo²⁺となると判断される。このことは、Coの砂への吸着は弱酸性領域では可逆的なイオン交換反応が、中~弱アルカリ性領域ではイオン交換反応の他にコロイドのろ過作用と考えられる不可逆吸着機構も作用することを意味する。各吸着機構に対応するモデルが、上式中でKdとKwで表現されている。そのため、Kdが共存イオン濃度の影響を受け、Kwで示される最終流出濃度が砂層厚の影響を受けることは、各々の吸着機構とも対応する。

4. まとめ Coの砂への吸着は、可逆的なイオン交換吸着と不可逆的な吸着が作用することが明らかになった。今後は、充填砂の脱離実験を通して、Coの固相吸着形態を区分していく予定である。

<参考文献> 1) 五十嵐他; 電中研報告U87003, 1987 2) Ogawa, H.; J. Nucl. Sci. Technol., 26[5], 530, 1989 3) 五十嵐他; 原子力誌, 33[2], 180, 1991 4) Killey, R. W. D., et al.; Environ. Sci. Technol., 59, 291, 1984 5) 丹保他; 水道協会雑誌, 566, 61, 1981