

# 放射性锝在含锑矿物上吸附 行为和机理的研究

夏德迎 曾继述

(中国原子能科学研究院,北京,102413)

用批式实验法研究了放射性 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 在含锑矿物上的吸附行为和各种影响吸附能力的因素,并对吸附机理进行了讨论。研究表明,放射性锝在含锑矿物上的吸附过程基本为氧化还原吸附,吸附能力受多种因素的影响,吸附等温线不能很好地符合 Freundlich 吸附等温线。

**关键词** 放射性锝 含锑矿物 吸附比

在高放废物深地层处置中, $^{99}\text{Tc}$ 作为长半衰期裂变产物( $T_{1/2} = 2.12 \times 10^5 \text{a}$ ),通常以 $\text{TcO}_4^-$ 存在于水溶液中,一般地质材料和回填材料对锝吸附很差<sup>[1]</sup>。因此,研究能够对锝有较高吸附性的材料已经引起了人们的足够重视<sup>[2-5]</sup>。研究表明,一些含铁矿物和含锑矿物等材料对锝有较高的吸附能力。研究此类材料对锝的吸附行为和各种因素的影响,进一步探讨吸附机理,对高放废物处置有着重要的指导意义。本文选用锑赭石、辉锑矿等对锝吸附好的材料,用批式实验法,研究了影响吸附能力的各种因素,并对吸附机理进行了讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 矿物材料

选用的含锑矿物实验材料为:锑赭石(湖南省锡矿山),辉锑矿(湖南省窑岗仙),脆硫锑铅矿(湖南省临武)。实验前,经过粉碎,筛分,选用一定粒度范围的材料进行实验。

### 1.2 试剂

(1)示踪剂 $^{99}\text{Tc}$ : $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$ 溶液, $2.035 \times 10^7 \text{Bq/ml}$ ,The Radiochemical Centre, Amersham England 产品。使用前,用去离子水稀释成 $^{99}\text{Tc}$ 示踪溶液。

(2)闪烁液:溶解 6g 2,5-二苯基噁唑(PPO),0.6g 1,4-[双-(5-苯基噁唑-2)]苯(POPOP),100g 溶于二氧六环中,使总体积为 1 l,保存于棕色瓶中。

(3)调整 pH 值的试剂:0.1mol/l HCl,0.1mol/l NaOH。

(4)水质:用从泥炭中提取的腐殖酸钠粗产品(辽宁省抚顺产)配制腐殖酸盐水溶液,浓度为 100mg/l;选用 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (A. R,广州化学试剂厂)配制 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 水溶液,浓度为 84mg/l。

收稿日期:1992-03-27 收到修改稿日期:1992-10-17

(5)还原剂:  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  均为分析纯。

### 1.3 实验方法

称取一定粒度范围的一定量的吸附材料,加入相应水溶液 4.9ml 和示踪液 0.1ml,在恒温水浴振荡器中振荡 21d,用 TOMY 全自动冷却离心机高速(18000r/min)离心 1h,取上层清液 1ml,加 7ml 闪烁液,在 FJ-2101 双道液闪计数器上测量放射性,相对标准偏差控制在 10% 范围内,同时测定 1ml 起始溶液的放射性,并用 PHS-3C 型数字酸度计测定吸附前后的放射性溶液的 pH 值。

### 1.4 吸附比的计算

用吸附比  $R_a$  来描述材料对核素的吸附能力<sup>[2]</sup>,其计算公式为

$$R_a = \frac{A - A_i}{A_i} \cdot \frac{V}{m}$$

式中,  $A$  为不加吸附材料的起始溶液每毫升的放射性计数率,计数/min;  $A_i$  为溶液与吸附材料振荡接触一定时间后每毫升上层清液的放射性计数率,计数/min;  $V$  为体系中溶液的总容积,ml;  $m$  为吸附材料的质量,g;  $R_a$  的单位为 ml/g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒度的影响

粒度对脆硫铊铅矿及铊赭石吸附比的影响列入表 1。从表 1 可见,在粒度 20—180 目范围内,  $R_a$  随着粒度的变小先是增大,接着略有下降。这是由于随着粒度变小,吸附剂的表面积增大,  $R_a$  增大;而粒度小到一定程度时,微细的颗粒存在于溶液中,形成胶体状物质悬浮于溶液中,固液分离不完全,液相放射性增大,  $R_a$  下降。因此,  $R_a$  受吸附剂的表面积和固液分离程度双重作用的影响。

表 1 粒度对脆硫铊铅矿和铊赭石吸附比  $R_a$ (ml/g) 的影响

粒度范围/目	20—40	40—60	60—80	80—100	100—120	120—150	150—180
脆硫铊铅矿	$5.97 \times 10^3$	$1.28 \times 10^4$	$2.26 \times 10^4$	$4.01 \times 10^4$	$3.58 \times 10^4$	$6.13 \times 10^3$	
铊赭石	$7.94 \times 10^3$ <sup>1)</sup>			$1.37 \times 10^2$ <sup>2)</sup>			$1.15 \times 10^4$ <sup>3)</sup>

注:固液比 1:20,去离子水,25℃。 1)20—60 目, 2)60—120 目, 3)120—180 目。

### 2.2 固液比的影响

实验过程中,通过固定液相体积的量,改变固体吸附材料的加入量,来改变固液比。分别用固液比 1:15、1:20、1:30、1:40(g/ml)进行吸附实验,实验结果列入表 2。从表 2 可以看出,随着固液比减小,  $R_a$  有减小的趋势(个别除外)。

表 2 固液比对各种材料吸附比  $R_a$ (ml/g) 的影响

材 料	固液比(g/ml)			
	1:15	1:20	1:30	1:40
脆硫铊铅矿		$6.57 \times 10^4$	$1.36 \times 10^4$	$3.79 \times 10^4$
铊赭石	$1.26 \times 10^4$	$1.37 \times 10^4$	$2.43 \times 10^3$	$2.60 \times 10^3$
辉铊矿	$1.34 \times 10^4$	$1.11 \times 10^4$	$7.48 \times 10^2$	$6.19 \times 10^2$

注:粒度 60—120 目,去离子水,25℃。

### 2.3 pH 值的影响

用 0.1mol/l HCl 或 NaOH 溶液调整 pH 值,结果列入表 3。由表 3 可以看出,随着 pH 值增大,  $R_a$  值明显下降,这与 25℃ 下铊的  $E_h$ -pH 关系<sup>[6]</sup>有关,pH 值增大,  $E_h$  下降,即  $\text{TcO}_2^-$  被还原

的趋势减弱。这样,吸附在材料表面上  $Tc(IV)$  的量就相应减少,因为,一般认为  $TcO_4^-$  在吸附材料表面氧化还原吸附,以  $TcO_2$  或  $Tc(OH)_4$  形式吸附在材料表面,pH 值明显地影响铈的氧化还原电位,从而影响吸附比  $R_d$  值。

表 3 pH 值对吸附比  $R_d$ (ml/g) 的影响

脆硫铈 铅矿	pH	3.34	4.52	5.10	7.23	9.06	9.36
	$R_d$	$8.93 \times 10^4$	$4.91 \times 10^4$	$1.30 \times 10^4$	$2.47 \times 10^4$	0.61	0.57
铈赭石	pH	1.64	1.95	3.31	5.05	6.16	8.93
	$R_d$	$2.42 \times 10^4$	$2.87 \times 10^4$	$2.48 \times 10^4$	$2.84 \times 10^3$	$2.28 \times 10^2$	$1.58 \times 10^2$
辉铈矿	pH			5.47	7.44	7.91	8.93
	$R_d$			$3.33 \times 10^4$	$1.11 \times 10^3$	41.4	28.2

注:粒度 60—120 目,25℃,固液比 1:20,pH 值为吸附后测量值。

## 2.4 水质的影响

选用  $Na_2HPO_4$  和腐殖酸盐水溶液为不同水质,研究地下水中无机阴离子和腐殖酸根对吸附比的影响,实验结果列入表 4。

表 4 水质对各种材料吸附比  $R_d$ (ml/g) 的影响

材 料	100mg/l 腐殖酸钠水溶液	84mg/l $Na_2HPO_4$ 水溶液	去离子水
脆硫铈铅矿	546	158	$6.57 \times 10^4$
铈赭石	204	$3.93 \times 10^3$	$1.37 \times 10^4$
辉铈矿	423	121	$1.11 \times 10^4$

注:固液比 1:20,60—120 目,25℃。

从表 4 可以看出,三种矿物在这两种水质中的  $R_d$  值都比去离子水中的  $R_d$  值小。由于地下水含有有机物,特别是腐殖酸类物质,所以选用较大的腐殖酸盐浓度进行实验,结果引起  $R_d$  明显下降。这是由于选用腐殖酸盐进行溶解所得的溶液,呈明显碱性(pH=8.50),引起  $R_d$  下降;另外,腐殖酸类物质又能与还原态铈进行络合<sup>[7]</sup>,存在于水溶液中,这也导致  $R_d$  下降。选用磷酸氢根的水溶液进行实验,是因为地下水含有无机阴离子(如  $CO_3^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$  等),这些无机阴离子可以与某些核素进行络合。本实验中,磷酸氢根与还原态铈形成络合物<sup>[7]</sup>,引起吸附比  $R_d$  下降。

## 2.5 还原性离子的影响

在水相中,加入少量的  $Sn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  ( $10^{-3}$  mol/l),  $R_d$  值显著增大。这是由于  $Sn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  引起  $TcO_4^-$  还原成  $Tc(IV)$ ,导致吸附在材料上的还原态铈增加,从而引起  $R_d$  增大。

## 2.6 吸附等温线

以辉铈矿为吸附材料,不同浓度的铈对吸附比的影响结果列入表 5。

表 5 铈浓度对吸附比的影响

Tc 平衡浓度/mol·l <sup>-1</sup>	$3.1 \times 10^{-9}$	$2.27 \times 10^{-8}$	$2.76 \times 10^{-7}$	$7.81 \times 10^{-6}$
$R_d$ /ml·g <sup>-1</sup>	$6.65 \times 10^3$	$1.80 \times 10^3$	17.4	6.48

注:粒度 60—120 目,固液比 1:20,去离子水,25℃。

由表 5 可以看出,  $R_d$  值随着浓度升高而下降。Freundlich 吸附等温线公式为:

$$x/m = kc^N$$

式中,  $N$  为等温线的斜率,  $c$  为未被吸附的示踪液浓度, mol/l;  $x$  为被吸附的示踪剂量, mol;  $m$  为吸附材料的质量, g;  $k$  为常数。

在温度 25℃, Tc 平衡浓度为  $10^{-11}$ — $10^{-6}$  mol/l 时,根据 Freundlich 吸附等温线算出常数

$k = 8.3 \times 10^{-6}$ ,  $N = 0.0957$ 。用最小二乘法算出相关系数  $r = 0.867$ , 线性相关性较差, 这主要因为辉锑矿吸附锝为氧化还原吸附, 受多种因素的影响, 不能很好地符合 Freundlich 吸附等温线。

### 3 结 论

放射性锝在辉锑矿等含锑矿物上的吸附基本为氧化还原吸附, 受多种因素的影响。吸附材料的粒度变小时,  $R_d$  值先是变大, 后又略下降; 固液比增大,  $R_d$  减小; pH 值增大,  $R_d$  值明显下降; 腐殖酸盐等水质引起  $R_d$  值下降; 而  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  则能引起  $R_d$  值增大; 辉锑矿的吸附比  $R_d$  随锝的浓度增大而下降, 其吸附等温线不能很好地符合 Freundlich 吸附等温线, 锑赭石和脆硫锑铅矿可能也具有相似的结论。

本工作得到庄慧娥、苏锡光、金惠民等同志的热情帮助, 特致谢意。

### 参 考 文 献

- 1 Barbreau A, Heremans R, Jensen B S. Radioactive Waste Management and Disposal. ed. Simon R, Orłowski S. Harwood Academic Publishers, 1980. 515.
- 2 曾继述, 夏德迎. 吸附放射性碘、锝材料的筛选. 中国核科技报告. CNIC-00632, IAE-0105, 1992.
- 3 夏德迎, 曾继述.  $^{99}\text{Tc}$  在活性炭上的吸附行为. 原子能科学技术, 1992, 26(4): 74.
- 4 Zhuang Huie, Zeng Jishu, Zhu Lanying. Sorption of Radionuclides Technetium and Iodine on Minerals. Radiochim Acta, 1988, 44/45: 143.
- 5 Katsu ITO, Takuji KANNO. Sorption Behavior of Carrier-Free Technetium-95m on Minerals, Rocks and Backfill Materials Under Oxidizing and Reducing Conditions. J Nucl Sci Technol, 1988, 25(6): 534.
- 6 Vandergraaf T T, Ticknor K V, George I M. Reactions Between Technetium in Solution and Iron-Containing Minerals Under Oxidic and Anoxic Conditions. Am Chem Soc, Symp Ser, 1984, 246: 25.
- 7 Stalmans M, Maes A, Cremers A. Technetium in the Environment. ed. Desmet G, Myttenaere C. Elsevier, London-New York, 1986. 144.

## STUDIES OF SORPTION OF RADIOACTIVE TECHNETIUM ON ANTIMONY-CONTAINING MINERALS

XIA DEYING ZENG JISHU

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing, 102413)

### ABSTRACT

In this paper, the sorption behaviours of radioactive technetium on such antimony-containing minerals as antimonite have been studied with the batch experiment, and the effects of the pH value, temperature, the particle size, etc. on the sorption ratio have also been investigated. The results show that the sorption capacity is very high and is influenced by many factors, the adsorption isotherm on antimonite does not fit the Freundlich adsorption isotherm very well.

**Key words** Radioactive technetium Antimony-containing minerals Sorption ratio