

文章编号: 0253-9950(2005)02-0104-04

毛细管法测定 $^{152,154}\text{Eu}(\quad)$ 在压实皂土中的表观扩散系数和吸附分配系数

于少明¹, 任安平¹, 王祥科²

1. 合肥工业大学 化工学院, 安徽 合肥 230009;
2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031

摘要:用毛细管法研究了 pH 值对 $^{152,154}\text{Eu}(\quad)$ 在压实皂土中的吸附分配系数和表观扩散系数的影响。实验测得的扩散曲线符合 Fick 第二定律, 所得吸附分配系数与在相似条件下测得的文献值相近。实验结果表明, $^{152,154}\text{Eu}(\quad)$ 在压实皂土中的表观扩散系数随 pH 值升高而减小, 吸附分配系数随 pH 值升高而增加, 并随压实皂土容重的增加而减小。放射性核素在压实皂土中的吸附、扩散和迁移随着容重和 pH 值而变化, 这种变化为评估其作为填充材料提供基础数据。

关键词: 压实皂土; $^{152,154}\text{Eu}(\quad)$; 扩散; 吸附
中图分类号: O614.352 **文献标识码:** A

随着核能的和平利用和核电的不断发展, 核废物的处理和处置已成为当今世界各国面临的重要研究课题, 放射性核素在环境中的行为尤其受到关注。由于皂土对放射性核素具有很强的吸附能力, 并且压实后的皂土对水有非常强的阻挡能力, 因此, 皂土被公认为是放射性废物处置场周围很好的填充材料。放射性核素在皂土中的吸附和扩散是评估和预测其对环境污染的重要因素。在过去二、三十年中, 放射性核素在各种粘土矿物和氧化物上的吸附及其机理得到了广泛的研究^[1-9]。放射性核素在固相上的吸附能力通常用分配系数 (K_d) 表示, 常用静态法测定, 然而, 通过研究发现, 静态法得到的 $^{152,154}\text{Eu}(\quad)$ 和 $^{137}\text{Cs}^+$ 在粉末粘土矿物上的吸附分配系数远远大于用毛细管法在压实粘土矿物上测得的分配系数。即用静态法得到的分配系数对预测放射性核素在核废物库周围压实填充材料中的迁移和扩散存在很大的误差, 而用毛细管法在压实皂土中测得的吸附分配系数和扩散系数能够更准确地评估放射性核素在压实皂土中的迁移和扩散^[3,4]。

放射性核素在各种粘土矿物中的扩散及其扩散机理已得到了较多的研究^[5-8]。但以前的研究

主要集中在皂土的容重和温度对放射性核素在皂土中扩散的影响, 研究溶液的 pH 值和放射性核素溶液的浓度对放射性核素在压实皂土中扩散的影响还非常少^[4-9]。文献[3]曾利用毛细管法研究 $^{152,154}\text{Eu}(\quad)$ 在压实皂土中的扩散, 该方法简单、省时, 可同时进行多个实验。本文在文献[3~9]的基础上, 利用毛细管法研究在室温条件下, 0.1 mol/kg NaClO_4 溶液中, pH 值对 $^{152,154}\text{Eu}(\quad)$ 在压实皂土中的扩散和吸附的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$^{152,154}\text{Eu}(\quad)$, 购自中国原子能科学研究院; 实验用皂土 MX-80 的组成同文献[3,4]; 所有的实验试剂均为分析纯。Tri-Carb 3100 型液体闪烁计数器, 美国 Perkin Elmer 公司产品; 毛细管的长度 $L_0 = 2 \sim 3$ cm, 内径为 0.12 cm。

1.2 实验方法

毛细管中的皂土柱体积由毛细管的长度和内径得到。根据毛细管填充前 (m_0) 后的质量 (m_1) 之差计算出毛细管中皂土的质量, 根据体积和质量可以得到压实皂土的容重。

收稿日期: 2004-09-21; 修订日期: 2004-12-20

基金项目: 中国科学院“百人计划”资助项目; 安徽省自然科学基金资助项目 (03045104)

作者简介: 于少明 (1962—), 男, 山东文登人, 教授, 从事废物处置方法研究。

皂土用 0.1 mol/kg NaClO₄ 浸泡,达到平衡后,用蒸馏水洗涤 4~5 次,在 50 °C 下烘干后待用。实验在室温下进行,用 0.1 mol/kg NaClO₄ 溶液维持离子强度。当毛细管中填充皂土后,放置在 100 mL 0.1 mol/kg 的 NaClO₄ 溶液中 3 周,使毛细管中的皂土与 NaClO₄ 溶液达到平衡^[3,4,10]。毛细管中的皂土散落到溶液中的量可忽略不计。称量毛细管中的皂土与溶液达到平衡后的质量(m_2),根据 m_2 和 m_1 之差,计算出压实皂土柱的空隙率。将经过此预处理的毛细管皂土放到 50 mL 指定 pH 值的、含有 2.0×10^{-5} mol/L^{152,154}Eu()的 0.1 mol/kg NaClO₄ 溶液中,放置 90 d 后取出,推出毛细管中的皂土,用刀片切成 (2.0 ± 0.1) mm 厚的薄片,溶于 2 mL 1 mol/L HNO₃ 溶液中,测量^{152,154}Eu()在每个薄片放射性活度,得出扩散曲线。

2 计算方法

在分配系数、扩散表面处溶液浓度恒定及半无限边界条件下,采用文献[10]中公式(2)计算:

$$\frac{n}{n_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right) \quad (1)$$

式中, n 是经过扩散时间 t 后在距离扩散表面 x 处放射性核素的量, mol; n_0 是在扩散表面(即皂土与溶液直接接触的表层)放射性核素的量, mol; n_0 可以从式(1)对实验数据拟合得到。

通常情况下,有效扩散系数(D_e)经常被用来表示放射性核素在皂土中的扩散能力,它不受压实皂土的容重、弯曲度、和皂土吸附的影响。有效扩散系数与表观扩散系数的关系为:

$$D_e = D_a(1 + K_d) \quad (2)$$

式中, ϵ 是压实皂土的空隙率; ρ_s 是压实皂土的容重, kg/m³; K_d 是放射性核素在压实皂土中的分配系数, mL/g。通常情况下,有效扩散系数在 $10^{-11} \sim 10^{-9}$ m²/s 范围内。

3 结果和讨论

3.1 Eu()的扩散剖面图及计算结果

不同 pH 值条件下, Eu()在压实皂土中的扩散曲线示于图 1。图 1 中的曲线是按式(2)对

实验点的拟合曲线。从图 1 看出,在不同 pH 值条件下,实验点与拟合曲线吻合得非常好,说明 Eu()没有在皂土表面上形成沉淀。不同 pH 值溶液中得到结果列入表 1。从表 1 可以看出, D_e 值在 $(0.31 \sim 1.2) \times 10^{-10} \sim 10^{-9}$ m²/s 范围内。说明 Eu()在皂土中的扩散不受表面扩散或离子排斥的影响^[9,11]。

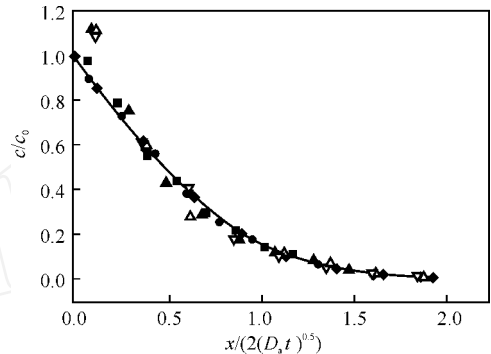


图 1 Eu()在压实皂土中的扩散曲线

Fig. 1 Diffusion profile of Eu() in compacted bentonite

$I = 0.1$ mol/kg NaClO₄, $\rho_s = (1.00 \pm 0.20)$ g/cm³;
 — pH = 3.3, — pH = 4.4, — pH = 5.5,
 ▼ — pH = 6.6, — pH = 7.2,
 — pH = 8.4, ▽ — pH = 9.4

3.2 pH对表观扩散系数的影响

pH 值对 Eu()在压实皂土中表观扩散系数的影响示于图 2。从图 2 可以看出,表观扩散系数随 pH 值升高而减小。对比 Sr²⁺, Cs⁺, Ni²⁺, TcO₄⁻, Na⁺, HTO 在皂土中的扩散研究^[4,5,11], Eu()在压实皂土中的表观扩散系数远远小于这些离子,但大于²⁴³Am()在压实皂土中的表观扩散系数^[15]。静态法研究^[12] Eu()和 Am()在皂土或氧化铝上的吸附时发现, Eu()和 Am()的吸附分配系数非常接近,但 Eu()和 Am()在压实皂土中的表观扩散系数差别很大。说明 Eu()和 Am()在压实皂土中的扩散机理不同,尽管 Eu()和 Am()的离子半径非常接近,在溶液中的化学行为也相近。这种差别还需要进一步验证和讨论。

表 1 不同 pH 值条件下 Eu()在压实皂土中的 D_a 和 K_d 值

Table 1 D_a and K_d values of Eu() diffusion in compacted bentonite at different pH values

pH	$10^9 n_0 / \text{mol}$	$10^9 n_{\text{slice},1} / \text{mol}$	$10^{12} D_a / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$K_{d,\text{cal}} / (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_{d,\text{slice},1} / (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$10^{10} D_c / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
3.3	0.24	0.25	5.3	5.3	5.4	0.31
4.4	0.36	0.32	4.8	8.0	7.2	0.42
5.5	0.88	0.97	3.4	20	22	0.69
6.6	1.7	2.2	2.4	38	50	0.92
7.2	2.3	2.6	2.2	51	58	1.1
8.4	2.7	2.9	2.1	61	64	1.2
9.4	2.7	2.9	2.1	61	65	1.2

注(Notes): $\rho = (1.00 \pm 0.20) \text{ g/cm}^3$, $\theta = 0.62 \pm 0.01$

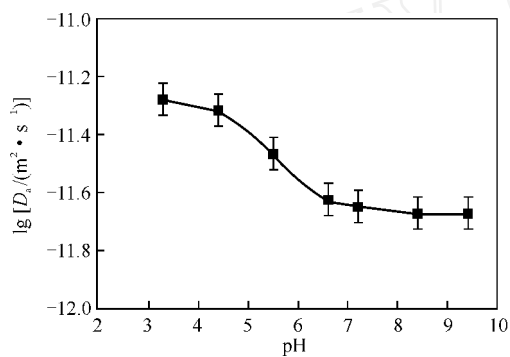


图 2 Eu()在压实皂土中的表观扩散系数与 pH 值的关系

Fig.2 Apparent diffusion coefficient of Eu() in compacted bentonite as a function of pH values $\rho = (1.00 \pm 0.20) \text{ g/cm}^3$

3.3 pH对 Eu()在压实皂土中吸附分配系数的影响

在不同 pH 值下, Eu()在压实皂土中的吸附分配系数示于图 3。图中方块表示取自文献[9]中的 K_d , 实圆点表示根据测量得到的皂土表面(皂土第一个切片)的 Eu()吸附量计算出的 $K_{d,\text{slice},1}$, 空圆点表示从公式(2)拟合计算得到的 n_0 值计算的 $K_{d,\text{cal}}$ 。

$$K_{d,\text{cal}} = \frac{c_s}{c_l} = \frac{n_0 - V_{\text{slice}} \cdot c_l}{V_{\text{slice}} \cdot c_l} \quad (4)$$

$$K_{d,\text{slice},1} = \frac{c_s}{c_l} = \frac{n_{\text{slice},1} - V_{\text{slice}} \cdot c_l}{V_{\text{slice}} \cdot c_l} \quad (5)$$

式中, c_s 是 Eu()在固相中的吸附浓度(mol/g), c_l 是 Eu()在溶液中的浓度(mol/L), n_0 是从式

2 计算出的 Eu()在皂土扩散表面上吸附的量(mol), $n_{\text{slice},1}$ 是测量得到的 Eu()在皂土扩散表面上吸附的量(mol), V_{slice} 是每个切片的体积(m^3), 是空隙率。从图 3 可以看出,在低 pH 值溶液中,实际测量结果和公式(2)计算结果非常相近;而在高 pH 值溶液中,实际测量结果比计算结果稍高,但除 pH = 6.6 的以外,两者仍是很接近的。文献[1]给出了 Eu()在不同 pH 条件下的可能存在形态。在 $\text{pH} > 7$ 的条件下, Eu()不但会以 $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$ 和 $\text{Eu}(\text{OH})_3^0$ 存在,甚至还可能会形成部分沉淀,因此在高 pH 值条件下的差别可能与此有关。

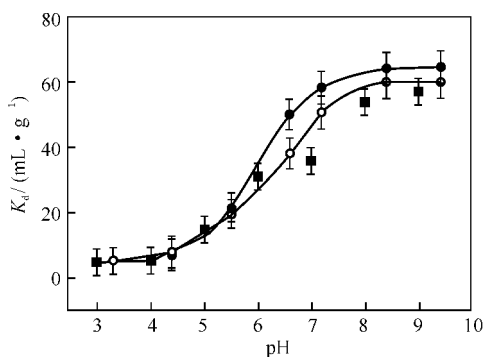


图 3 Eu()在压实皂土中的吸附分配系数和 pH 值之间的关系

Fig.3 Distribution coefficients derived from capillary tests as a function of pH values $\rho = (1.00 \pm 0.20) \text{ g/cm}^3$

—测量值(Exp.), —计算值(Cal.), —取自文献[9](Come from ref. [9])

图 3 中, Eu()在压实皂土中的吸附分配系

数随 pH 升高而增加,与静态法研究 Eu()在皂土或氧化铝上的吸附分配系数随 pH 值的变化趋势一致。本文结果与文献[9]中 Eu()在压实皂土中的吸附分配系数非常相近,两次实验用的皂土相同,只是文献[9]中的皂土在实验前没有经过任何处理,而本文中的皂土在实验前经 0.1 mol/kg NaClO₄ 预处理,说明皂土的预处理对扩散和吸附没有明显影响。静态法研究得到 Eu()在粉末状皂土中的分配系数为 2 400 mL/g^[13]。比较 Eu()在不同容重压实皂土中的吸附分配系数,可以发现压实皂土的容重对 Eu()在皂土中的吸附影响很大,吸附分配系数随容重的增加而减小。由此可知,由静态法得到的放射性核素的吸附分配系数,用于预测和评估放射性核素在压实皂土中的扩散和迁移时将引入较大误差^[14]。

4 结 论

放射性核素^{152,154}Eu()在压实皂土中的表现扩散系数随 pH 值升高而减小,吸附分配系数随 pH 值升高而增加。压实皂土的容重对放射性核素的吸附和扩散影响较大。毛细管法得到的放射性核素在压实皂土上的分配系数比静态法测得的小很多,用静态法研究放射性核素在粉末状皂土上的吸附分配系数不能准确地评估其在压实皂土中的扩散和迁移行为。

参考文献:

- [1] Wang Xiang-ke, Dong Wen-ming, Dai Xiong-xin, et al. Sorption and Desorption of Eu and Yb on Alumina: Mechanisms and Effect of Fulvic Acid [J]. Appl Radiat Isot, 2000, 52:165 ~ 173.
- [2] Montavon g, Markai S, Andres Y, et al. Complexation Studies of Eu With Alumina-bound Polymaleic Acid: Effect of Organic Polymer Loading and Metal Ion Concentration [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36:3 303 ~ 3 309.
- [3] Wang Xiang-ke, Gilles Montavon, Bernd Grambow. A New Experimental Design to Investigate the Concentration Dependent Diffusion of Eu in Compacted Bentonite[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2003, 257:293 ~ 297.
- [4] Wang Xiang-ke. Diffusion of Cs in Compacted Bentonite: Effect of pH and Concentration[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2003, 258:315 ~ 319.
- [5] 姚 军,苏锡光,尤会遵,等. ²³⁷Np 在膨润土中表现扩散系数的测定[J]. 核化学与放射化学, 2003, 25(4):199 ~ 203.
- [6] Molera M, Eriksen T. Diffusion of Na, Sr, Cs and Co in Bentonite Clay Compacted to Different Densities: Experiments and Modelling [J]. Radiochim Acta, 2002, 90:753 ~ 760.
- [7] Sato H, Yui M. Diffusion of Ni in Compacted Bentonite[J]. J Nucl Sci Technol, 1997, 34:334 ~ 336.
- [8] Sato H, Ashida T, Kohara Y, et al. Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Bentonite [J]. J Nucl Sci Technol, 1992, 29:873 ~ 882.
- [9] Wang Xiang-ke, Chen Yi-xue, Wu Yi-can. Diffusion of Eu in Compacted Bentonite—Effect of pH, Solution Concentration and Humic Acid[J]. Appl Radiat Isot, 2004, 60:963 ~ 969.
- [10] Crank J. The mathematics of Diffusion[M]. 2nd Edition. London:Oxford University Press, 1975. 11 ~ 21.
- [11] Sato H. Diffusion Behavior of Se and Sm in Compacted Sodium Bentonite [J]. Radiochim Acta, 1998, 82:173 ~ 178.
- [12] Rabung T h, Stumpf T h, Geckeis H, et al. Sorption of Am and Eu Onto Alumina: Experiments and Modeling[J]. Radiochim Acta, 2000, 88:71 ~ 716.
- [13] Dong Wen-ming, Wang Xiang-ke, Bian Xiao-yan, et al. Comparative Study on Sorption/Desorption of Radioeuropium on Alumina, Bentonite and Red Earth: Effects of pH, Ionic Strength, Fulvic Acid and Iron Oxides in Red Earth [J]. Appl Radiat Isot, 2001, 54:603 ~ 610.
- [14] Wang Xiang-ke, Du Jin-zhou, Tao Zu-yi, et al. Evaluation of Eu Migration in Compacted Bentonite [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2004, 260:69 ~ 73.
- [15] Yu J W, Neretnieks I. Diffusion and Sorption Properties of Radionuclides in Compacted Bentonite[R]: TR 97-12. P. O. Box 5864 S-10240 Stockholm Sweden. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. 1997. 21 ~ 34.

(下转第 128 页, Continued on Page 128)

28:51 ~ 54.
 [6] Stade K Ch. Status of Cesium Removal From Primary Sodium in the German LMFBR Program[A].

In: Proc Inter, "Top Mtg Fast Reactor Safety Knoxville"[C]. TN USA, April. 21 ~ 25, 1985. 197 ~ 204.

Investigation of Static Adsorption of Cesium From Liquid Sodium by Reticulated Vitreous Carbon

QI Lin-kun, JIA Yun-teng

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275 (92), Beijing 102413, China

Abstract: Reticulated vitreous carbon (RVC) is used as an adsorbent for cesium in this work. The influence of adsorption time and temperature on the distribution ratio of cesium between RVC and liquid sodium is investigated in the static condition by using neutron activation analysis (NAA). The results show that the distribution ratio of cesium is higher than 10 when the temperature is in the range of 200 ~ 400 °C, and the adsorption lasts longer than 40 h. These results provide an experimental basis for installation and operation of cesium-adsorption device in the by-pass sodium loop for determination of radio active cesium.

Key words: RVC; cesium; liquid sodium; NAA

(上接第 107 页, Continued from page 107)

Effect of pH on the Apparent Diffusion Coefficient and Sorption Distribution Coefficient of $^{152,154}\text{Eu}(\text{III})$ in Compacted Bentonite :A Study of Capillary Method

YU Shao-ming¹, REN An-ping¹, WANG Xiang-ke²

1. College of Chemical Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China
2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract: Effect of pH on the sorption distribution coefficient (K_d) and apparent diffusion coefficient (D_a) of $^{152,154}\text{Eu}(\text{III})$ in the compacted bentonite is studied with the capillary method. The diffusion profiles at different pH values fit the Fick's second law very well and the values of K_d are in good agreement with the literature data under similar experimental conditions. The results show that the apparent diffusion coefficient of $^{152,154}\text{Eu}(\text{III})$ in the compacted bentonite decreases with increasing pH and the sorption distribution coefficient of $^{152,154}\text{Eu}(\text{III})$ increases with increasing pH, and the sorption distribution coefficient of $\text{Eu}(\text{III})$ decreases with increasing the compacted bentonite bulk density. Evidently, the effects of pH and bulk density of compacted bentonite are sufficient importance to merit consideration in the assessment of the bentonite as an engineering barrier.

Key words: compacted bentonite; $^{152,154}\text{Eu}(\text{III})$; diffusion; sorption