

水相环境对 ^{239}Pu 在高庙子膨润土中 吸附行为的影响

宿吉龙¹, 庾先国^{2,3,*}, 冷阳春¹, 李平川¹, 岳 萍¹, 邓晓颖¹

1. 成都理工大学 核技术与自动化工程学院, 四川 成都 610059;

2. 成都理工大学 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 四川 成都 610059;

3. 西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010

摘要:以高庙子膨润土作为吸附介质,通过静态吸附实验,研究了高庙子膨润土在不同水相环境中对核素 ^{239}Pu 的吸附行为。探讨了接触时间、水相 pH 值、离子种类以及离子浓度等因素对吸附行为的影响。研究表明:高庙子膨润土对钚具有很强的吸附能力,吸附率达到 99% 以上,且吸附速率较快,4 d 即可达到吸附平衡。随着水相 pH 值增大,膨润土对钚的吸附能力逐渐增强。水相中 CO_3^{2-} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 对钚吸附有较强抑制作用,并且当离子浓度小于 0.02 mol/L 时,随着浓度的增大,分配系数 K_d 值逐渐减小;当离子浓度大于 0.02 mol/L 时,分配系数 K_d 值基本趋于稳定。

关键词:高庙子膨润土;吸附; ^{239}Pu ;分配系数 K_d

中图分类号:TL942.1 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2013)04-0247-05

doi:10.7538/hhx.2013.35.04.0247

Influence of Aqueous Environment on the Adsorption of ^{239}Pu on GMZ Bentonite

SU Ji-long¹, TUO Xian-guo^{2,3,*}, LENG Yang-chun¹, LI Ping-chuan¹,
YUE Ping¹, DENG Xiao-ying¹

1. College of Nuclear Technology and Automation Engineering, Chengdu University of Technology,
Chengdu 610059, China; 2. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection,
Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

3. Nuclear Waste and Environmental Safety Defense Key Disciplines Laboratory,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: The adsorption of ^{239}Pu on Gaomiaozi (GMZ) bentonite was studied in different ionic environment by the static adsorption experiment. The influence of the contact time, pH, the different kinds of ions and ionic concentration on the adsorption behavior was also studied. The experimental results show the adsorption ability of ^{239}Pu on GMZ bentonite is good, and the adsorption rate is fast, four days it can achieve adsorption equilibrium. The

收稿日期:2012-12-05; **修订日期:**2013-02-22

基金项目:国家杰出青年科学基金资助项目(41025015);四川省青年科技创新研究团资助项目(2011JTD0013)

作者简介:宿吉龙(1987—),男,内蒙古赤峰宁城县人,硕士研究生,核能与核技术工程专业

* **通信联系人:**庾先国, E-mail: tuoxg@cdut.edu.cn

adsorption capacity of bentonite to ^{239}Pu increases with increasing of pH value in water phase. The adsorption of ^{239}Pu on GMZ bentonite is strongly hindered by CO_3^{2-} , Fe^{3+} and Ca^{2+} . The K_d value increases with the concentration increasing while ionic concentration less than 0.02 mol/L. The K_d value is not affected by ionic concentration while ionic concentration more than 0.02 mol/L.

Key words: GMZ bentonite; adsorption behavior; ^{239}Pu ; K_d

随着核工业的发展和人类核安全意识的增强,安全处置高放废物已成为核工业可持续发展、保护人民健康和保护环境的一项长期战略任务。当前世界各国普遍认为高放废物较为安全的处置方法是深地质处置,采用多重屏障系统设计,即在深地质层中建造处置库,使用工程和天然的多层屏障把高放废物贮存在废物库中,在外面包裹上缓冲/回填材料,再外一层是花岗岩或粘土岩等围岩。缓冲/回填材料是高放废物处置库的最后一道工程屏障,因此,它应满足具有长期热稳定性、力学性、低透水性、膨胀性、核素迁移的迟滞性、耐辐射性、热传导性和经济性等特征。国内外大量的研究工作表明,以蒙脱石为主要成分的膨润土是高放废物处置库中理想的缓冲/回填材料^[1-2]。20 世纪 90 年代我国开展了对全国范围内的膨润土矿床进行筛选的工作,目的是筛选出适用于我国处置库建造的膨润土,并且此后对缓冲/回填材料的所有研究工作都将围绕这种膨润土进行。最终,确定了内蒙古兴和县高庙子地区的膨润土矿床作为我国缓冲/回填材料的首选供应基地^[3-4]。

^{239}Pu 作为高放废物地质处置中的一个重要关键核素,具有寿命长、比活度高、释热率大、生物毒性大等特点,一直是放射性废物地质处置及环境安全评价的重要研究对象^[5-6]。目前我国一些相关科研单位已经对多种放射性核素在膨润土中的吸附迁移特征进行了相关研究^[7-9]。本工作以高庙子膨润土为吸附介质,通过静态吸附实验,研究高庙子膨润土在不同水相环境下对核素 ^{239}Pu 的吸附行为,探讨接触时间、水相 pH 值、离子种类以及离子浓度对吸附行为的影响。主要研究内容包括 ^{239}Pu 在介质水溶液中的吸附平衡时间、水相 pH 值、离子种类及离子浓度对 ^{239}Pu 的吸附影响,分析 ^{239}Pu 在不同水相环境下的吸附特征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

BH1216Ⅲ型二路低本底 α 、 β 测量仪(探测效

率:1 道 0.393 0,2 道 0.399 3),北京核仪器厂;LD4-2A 型离心机,北京京立离心机有限公司;BY-4/XS-1 型调速多用振荡器,金坛市大地自动化仪器厂;电热鼓风干燥箱,北京中兴伟业仪器有限公司;KL-UP-I-20 型艾柯实验室超纯化水机。

$^{239}\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ 试剂(活度 726.89 kBq/L), ^{239}Pu 试剂放化纯度大于 99%;二氯二甲基硅烷、氯化钠、无水硫酸钠、碳酸氢钠、无水碳酸钠、氯化钾、氯化钡、氯化镁、硝酸钠、无水乙醇、硝酸、氢氧化钠、氯化亚铁、三氯化铁、三氯化铝等均为市售分析纯试剂,高庙子膨润土实验样品的氧化物成分列于表 1。

表 1 高庙子膨润土中化学组分
Table 1 Chemical composition of GMZ bentonite

组分(Compositions)	w/%	组分(Compositions)	w/%
Al_2O_3	12.14	TiO_2	0.45
SiO_2	44.65	Fe_2O_3	4.10
P_2O_5	0.13	MgO	2.10
CaO	13.20	Na_2O	0.23
K_2O	1.24	MnO	0.23

1.2 实验方法

静态吸附法为公认的测定分配系数的传统方法,其结果准确,计算的分配系数 K_d 接近实际值,且方法简便、实用。分配系数 K_d 表示吸附达到平衡时,某体系中核素的固相浓度与溶液浓度的比值。采用静态法测定分配系数时,定义如下:

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \cdot \frac{V}{m} \tag{1}$$

式中: c_0 ,离子的初始浓度,mol/L; c_e ,吸附平衡后离子的平衡浓度,mol/L; V ,液体体积,mL; m ,固相吸附剂质量,g。

实验中称取 0.08 g 高庙子膨润土粉末(粒径约为 0.074 mm)加入内壁经过二氯二甲基硅烷预处理的 10 mL 聚丙烯离心管中,再添加 5 mL 配置的原始溶液,静置 24 h 后,加入 10 μL 实验用

钚标液,将离心管置于振荡器中震荡,达到吸附平衡时间后取出,5 000 r/min 离心 1 h。移取 4 mL 上清液红外烘干测量。

pH 影响实验中,预先用 0.1 mol/L 稀硝酸和氢氧化钠溶液配置 pH 分别为 1、3、5、7、9、11、13 溶液作为原始溶液,实验过程中发现离心管中预先配置水样中加入膨润土和标液样品后,pH 值会发生变化,必须用 0.1 mol/L 稀硝酸和氢氧化钠溶液微调溶液 pH 到指定值;离子影响实验中,针对水中常见阴阳离子 Fe³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Ba²⁺、Cl⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 配置浓度为 0.1 mol/L 的溶液作为原始溶液进行离子种类影响试验,选择影响程度较大的 CO₃²⁻、Fe³⁺ 和 Ca²⁺ 配置浓度为 0.001、0.005、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.1 mol/L 溶液进行离子浓度影响实验。

2 结果和讨论

2.1 接触时间对²³⁹Pu 在高庙子膨润土中吸附比的影响

研究接触时间对吸附比的影响,以测定吸附平衡时间。实验方法如上,采用蒸馏水作为原始溶液,每间隔 24 h 取样测量,计算固液吸附比,其值示于图 1。从图 1 可知,起始固液吸附比值较小,随着接触时间的延长,吸附比值逐渐增大,4 d 后基本不再发生变化,体系达到平衡,说明²³⁹Pu 在高庙子膨润土中的吸附平衡时间为 4 d 左右,因此,确定后续实验中钚的吸附平衡时间为 4 d。

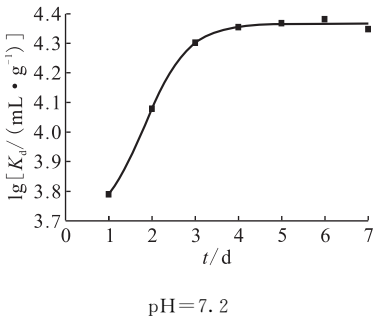


图 1 接触时间对固液吸附比值的影响

Fig. 1 Influence of contact time on solid liquid ratio

2.2 水相 pH 值对²³⁹Pu 在高庙子膨润土中吸附的影响

图 2 表示了在不同 pH 值的水相环境中,

²³⁹Pu 在膨润土中分配系数 K_d 的变化情况。由图 2 可知,分配系数 K_d 随着水相 pH 值的升高而增大。

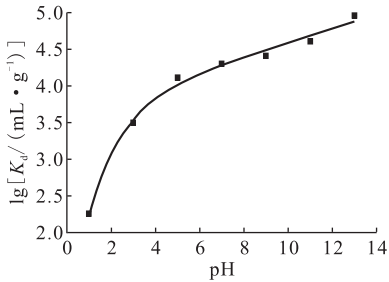
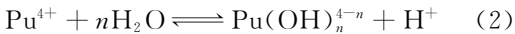


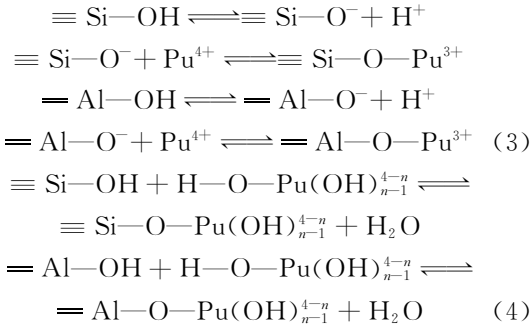
图 2 水相 pH 对 K_d 值的影响

Fig. 2 Influence of pH in water phase of K_d

膨润土的主要成分是蒙脱石,其分子式(Al, Mg)₂[Si₄O₁₀](OH)₂nH₂O,蒙脱石与 Pu(Ⅳ)、水解产物发生表面配合吸附反应。铜系元素在中性或碱性水溶液中,特别是四价铜系元素 Pu(Ⅳ),具有强烈的水解倾向,该倾向随水相 pH 值的增大而增大,生成大量的水解产物 Pu(OH)_n⁴⁻ⁿ,反应式如式(2):



蒙脱石与水接触后,Al₂O₃、SiO₂等表面可形成诸如≡Si—OH,≡Al—OH 表面羟基官能团^[10],这些官能团,在偏碱性溶液中可以电离出 H⁺,与溶液中 OH⁻ 发生中和反应,使溶液 pH 值降低。同时蒙脱石表面羟基电离出 H⁺ 后,可与水相中存在的 Pu(Ⅳ)、Pu(OH)_n⁴⁻ⁿ 等发生表面配合反应。推测其反应方程式如下:



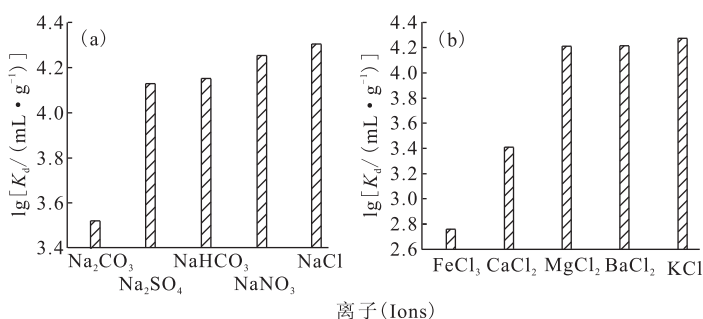
所以由于 Pu(Ⅳ) 的强烈水解作用以及 Al₂O₃、SiO₂等表面的亲水性(或水化作用),当溶液中 pH 值增大,使式(2)、(3)、(4)的反应向右进行,使膨润土蒙脱石表面配合反应加强,即蒙脱石对 Pu 的吸附能力增强。相反 pH 值减小,Al₂O₃、SiO₂等形成≡Si—OH,≡Al—OH 官能团电离出 H⁺ 能力减弱,使式(2)、(3)、(4)的反应

向左进行,使膨润土蒙脱石表面配合反应减弱,即蒙脱石对 Pu 的吸附能力减弱。

2.3 离子种类对²³⁹Pu 在高庙子膨润土中吸附的影响

一方面由于地下水水相中含有大量的离子(如 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 K^+ 等),另一方面放射性废物包壳材料在放射性废物的长期地质处置过程中,会产生可溶于水的离子(如 Fe^{3+}),这些离子的存在会影响膨润土对²³⁹Pu 的吸附。图 3(a)为阴离子类型对 K_d 值的影响。由图 3(a)可看出, CO_3^{2-} 对膨

润土吸附²³⁹Pu 的影响最大,其次是 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- ,对铀的吸附均有抑制作用,而 Cl^- 、 NO_3^- 对其基本没有影响。分析原因是由于 CO_3^{2-} 水解产生 OH^- ,与 Pu(IV) 结合生成 Pu(OH)_4 , Pu(OH)_4 进一步与 CO_3^{2-} 生成配合物,如 $\text{Pu(OH)}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{Pu(OH)}_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$ 等影响膨润土对 Pu 的吸附^[11]。 HCO_3^- 的水解能力不如 CO_3^{2-} 强,故产生的 Pu(OH)_4 较少,所以 HCO_3^- 对 Pu 吸附的影响不如 CO_3^{2-} 大。由于实验环境不是独立的隔离环境,空气中 CO_2 气体可能会对实验结果产生一定影响。



(a)——pH=10.4, (b)——pH=7.1

图 3 阴(a)、阳(b)离子类型对 K_d 值的影响

Fig. 3 Influence of the different kinds of anions(a) and cations(b) on K_d

水相中阳离子对膨润土吸附的²³⁹Pu 的影响结果示于图 3(b)。从图 3(b)看出, Fe^{3+} 对铀的吸附影响最大,其分配系数要比其他阳离子小的多,其次是 Ca^{2+} ,而 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 K^+ 对膨润土的吸附基本没有影响。溶液中阳离子对膨润土的吸附行为产生影响的主要原因为: Fe^{3+} 形成的水解产物对铀具有强烈的吸附作用,形成溶解度较大的络合产物,因此阻碍了膨润土对铀的吸附行为^[12];水溶液中的 Ca^{2+} 能够与膨润土溶液中的多种阴离子(CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- 等)发生反应,生成大颗粒的物质,覆盖在膨润土固体颗粒的表面及填充在颗粒的空隙中,阻碍了膨润土对铀的吸附,使分配系数减小。

2.4 离子浓度对²³⁹Pu 在高庙子膨润土中吸附的影响

由于 CO_3^{2-} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 对铀的吸附行为影响程度较大,故对其进行浓度变化的研究。图 4 为水相中不同浓度的 CO_3^{2-} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 对膨润土吸附铀行为的影响。从图 4 可以看出,在 CO_3^{2-} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 三种离子中, Fe^{3+} 的存在对铀吸附的影响最大,其次是 CO_3^{2-} , Ca^{2+} 的影响相对

最小。从影响程度来看,当水相 CO_3^{2-} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 离子浓度小于 0.02 mol/L 时,随着离子浓度的增大,分配系数 K_d 值急剧减小,最大与最小值相差几百倍,受离子浓度影响程度非常大;当离子浓度大于 0.02 mol/L 时,分配系数 K_d 值逐渐减小,直到趋于稳定,受离子浓度影响相对小。

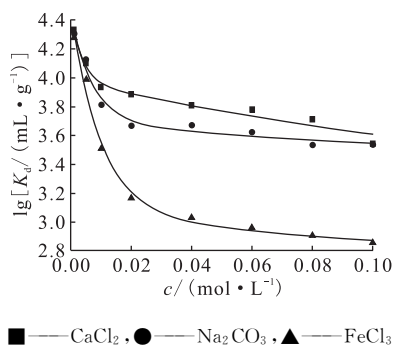


图 4 离子浓度对 K_d 值的影响

Fig. 4 Influence of the different concentration of ions on K_d values

3 结 论

(1) 高庙子膨润土对²³⁹Pu 具有很强的吸附

能力,吸附速率较快,4 d 内即达到吸附平衡,平衡后的吸附率可以达到 99%以上。

(2) 水相的 pH 值对 K_d 值的影响很大,随着 pH 值的升高,膨润土的吸附能力增强。

(3) 水相环境中阴离子 CO_3^{2-} 对铈吸附有较强的抑制作用,其次是 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- ,而 Cl^- 、 NO_3^- 对其基本没有影响;阳离子 Fe^{3+} 对铈吸附有较强的抑制作用,其次是 Ca^{2+} ,而 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 K^+ 对吸附基本没有影响。

(4) 水相环境中 CO_3^{2-} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 对铈的吸附行为影响相对较大,总体表现为不利于铈的吸附。当离子浓度小于 0.02 mol/L 时,随着浓度的增大,分配系数 K_d 值急剧减小,当离子浓度大于 0.02 mol/L 时,分配系数 K_d 值基本趋于稳定。

参考文献:

[1] 温志坚. 中国高放废物深地质处置的缓冲材料选择及其基本性能[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6): 583-586.

[2] 王驹. 高放废物深地质处置: 回顾与展望[J]. 铀矿地质, 2009(2): 71-77.

[3] 苏锐, 程琦福, 王驹, 等. 我国高放废物地质处置库场址筛选总体技术思路探讨[J]. 世界核地质科学, 2011, 28(1): 45-51.

[4] 刘月妙. 内蒙古高庙子膨润土作为高放废物处置库回填材料的可行性[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 541-

543.

[5] Luksiene B, Druteikiene R, Gvozdaite R, et al. Comparative Analysis of ²³⁹Pu, ¹³⁷Cs, ²¹⁰Pb and ⁴⁰K Spatial Distributions in the Top Soil Layer at the Baltic Coast [J]. J Environ Radioact, 2006, 87(3): 305-314.

[6] Al-Rayyes A H, Al-Oudat M, Al-Hamwi A, et al. Behavior of ¹³⁴Cs, ⁹⁰Sr, and ²³⁸Pu in Different Syrian Soils[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2007, 274(1): 139-143.

[7] 李书绅, 王志明. ²³⁷Np, ²³⁸Pu, ²⁴¹Am 和 ⁹⁰Sr 在包气带黄土、含水层和工程屏障材料中迁移规律研究[M]. 北京: 原子能出版社, 2005: 257-273.

[8] 张言, 宋志鑫, 包良进, 等. ⁹⁹Tc 在膨润土中的吸附和迁移行为[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(2): 124-128.

[9] 王所伟, 李家星, 陈磊, 等. Th(Ⅵ) 在高庙子膨润土上的吸附行为[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(2): 106-110.

[10] 章英杰, 范显华, 苏锡光, 等. Pu 在花岗岩中的吸附行为[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(3): 136-143.

[11] 章英杰, 苏锡光, 曾继述, 等. Pu(OH)_{4(am)} 与碳酸根的配位行为研究[J]. 核化学与放射性化学, 2006, 28(1): 6-23.

[12] 章英杰, 范显华, 苏锡光, 等. Pu 在铁及铁氧化物上的吸附行为研究[J]. 核化学与放射性化学, 2005, 27(4): 193-197.