

不同离子浓度对²³⁹Pu 在高庙子膨润土上的吸附影响

邓晓颖¹, 庾先国^{2,3,*}, 冷阳春³

1. 核工业西藏地质调查院, 四川 成都 610081;
2. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010; 3. 成都理工大学, 四川 成都 610059

摘要:采用静态吸附法研究了²³⁹Pu 在 CO₃²⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻、Mg²⁺、Ca²⁺、Fe³⁺ 等不同离子浓度下在膨润土上的吸附。实验结果表明:随着 CO₃²⁻、HCO₃⁻、Mg²⁺、Ca²⁺、Fe³⁺ 浓度的增大,²³⁹Pu 在膨润土上的吸附分配系数 K_d 值逐渐减小,而随着 SO₄²⁻ 浓度的增加,K_d 值先增加后减小,其中 CO₃²⁻、Fe³⁺ 浓度对 K_d 值影响较大。

关键词: ²³⁹Pu; 膨润土; 吸附行为

中图分类号: TL942.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2015)03-0189-04

doi: 10.7538/hhx.2015.37.03.0189

Effect of Different Ions on Adsorption of ²³⁹Pu Onto Gaomiaozi Bentonites

DENG Xiao-ying¹, TUO Xian-guo^{2,3,*}, LENG Yang-chun³

1. Tibet Geological Survey Institute of Nuclear Geology, Chengdu 610081, China;
2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
3. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract: The adsorption behavior of ²³⁹Pu in different ionic environment onto Gaomiaozi bentonites was studied by the static adsorption method. The results show that the sorption distribution coefficient K_d values of ²³⁹Pu onto bentonites decrease with the concentrations of CO₃²⁻, HCO₃⁻, Mg²⁺, Ca²⁺ and Fe³⁺ increasing, and the K_d values increase first and then decrease with the concentration of SO₄²⁻ increasing. The concentrations of CO₃²⁻ and Fe³⁺ have great effect on the adsorption of ²³⁹Pu onto bentonites.

Key words: ²³⁹Pu; bentonite; adsorption behavior

中国内蒙古高庙子地区的膨润土蒙脱石含量高,且具有渗透性低、膨胀性高及导热性良好等特性,因此,作为我国高放废物处置中缓冲回填材料之一被加以广泛研究^[1-3]。而²³⁹Pu 是核反应堆运行、核武器试验以及核设施的退役等活动过程中产生的一种典型的关键高放废物核素,它寿命

长、活度高、毒性大,因此,开展²³⁹Pu 在缓冲回填材料——膨润土中的吸附特征研究尤为必要^[4-7]。

目前,我国对于²³⁹Pu 在缓冲回填材料——膨润土中的研究较少,且参考依据不够充分^[8-9],因此,本工作拟通过静态吸附实验,探讨²³⁹Pu 在 CO₃²⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻、Mg²⁺、Ca²⁺、Fe³⁺ 等不同离子

收稿日期:2014-06-24;修订日期:2014-11-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40974065);国家杰出青年科学基金资助项目(4102501)

作者简介:邓晓颖(1985—),女,黑龙江哈尔滨人,助理工程师,核资源与核勘查工程专业

* 通信联系人:庾先国(1966—),男,四川成都人,教授,博导,核技术应用专业,E-mail: 376795177@qq.com

浓度下对高庙子膨润土的静态吸附特征,为我国高放废物处置库地下实验室的建造提供基础实验数据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

FHT 770T 型 Multi Low Level Counter 多道低本底计数器,美国 Thermo 公司,测量²³⁹Pu 放射性计数,探测效率为:1 道 0.661,2 道 0.673,3 道 0.655,4 道 0.663,5 道 0.656,6 道 0.682;LD4-2A 型离心机,北京京立离心机有限公司;404-1 红外线干燥箱,上海市实验仪器总厂;KL-UP-I-20 型艾柯实验室超纯化水机,成都唐氏康宁科技发展有限公司,RO 水电导率不大于 1 μS/cm(25 °C),超纯化水电导率不大于 0.2 μS/cm(25 °C);THZ-82 回旋水浴恒温振荡器,无锡沃信公司。

表 1 高庙子膨润土的质量分数

Table 1 Chemical composition of Gaomiaozi bentonite

| No. | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | CaO | K ₂ O | TiO ₂ | FeO | Fe ₂ O ₃ | MgO | Na ₂ O | 烧失量(Loss) | % |
|-----|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------|------------------|------------------|------|--------------------------------|------|-------------------|-----------|---|
| 1 | 14.21 | 66.43 | 0.01 | 1.15 | 0.75 | 0.12 | 0.26 | 2.60 | 0.15 | 1.72 | 11.38 | |
| 2 | 14.10 | 68.15 | 0.02 | 1.08 | 0.62 | 0.16 | 0.10 | 1.66 | 0.10 | 1.69 | 11.69 | |
| 3 | 14.91 | 63.65 | 0.09 | 1.28 | 1.85 | 0.34 | 0.49 | 3.90 | 0.66 | 2.67 | 10.33 | |
| 4 | 15.51 | 61.51 | 0.08 | 1.16 | 2.12 | 0.39 | 0.77 | 3.90 | 3.43 | 2.78 | 10.18 | |

实验方法:往离心管(内壁经二氯二甲基硅烷预处理)中加入 6 mL 不同离子种类的水溶液(浓度分别为 0.001、0.005、0.01、0.03、0.05、0.07、0.10 mol/L),添加 0.05 g 膨润土样品,震荡 1 h 后静置 2 d;用微量加液器添加 20 μL 标液,震荡 2 h,静置后每天震荡 1 次,直到 24 h 后吸附达到平衡。

离心测量:取液 3 mL 于离心机上 4 000 r/min 离心 1 h,用微量移液器取清液 100 μL 滴定于电镀盘上,烘干后用 FHT 770T 谱仪测量 5 h。

实验条件:CO₃²⁻ 浓度实验,pH=10.6;HCO₃⁻ 浓度实验,pH=7.1;Fe³⁺ 浓度实验,pH=2.0;SO₄²⁻、Mg²⁺、Ca²⁺ 浓度实验,pH 均为 6.8;用 0.1 mol/L 的稀硝酸和氢氧化钠溶液微调溶液 pH 到指定值;本实验均在室温(25 °C)下进行。

2 结果与讨论

2.1 CO₃²⁻ 浓度对²³⁹Pu 在膨润土上吸附的影响

实验吸附平衡后,CO₃²⁻ 浓度对²³⁹Pu 在膨润土

²³⁹Pu(NO₃)₄ 溶液,400 kBq/L,中国工程物理研究院提供,其中 HNO₃ 浓度为 4 mol/L;无水硫酸钠、无水碳酸钠、碳酸氢钠、氯化钙、氯化镁、氯化铁、无水乙醇、氢氧化钠、硝酸均为市售分析纯试剂;膨润土采自中国内蒙古高庙子地区,其成分列于表 1。

1.2 实验原理与方法

静态吸附法是国际公认的测定吸附分配系数 K_d 值的方法。吸附分配系数为核素固相中浓度与液相中浓度之比,膨润土对²³⁹Pu 的吸附能力常用 K_d 值衡量^[10]:

$$K_d = \frac{(A_0 - A_t)/m}{A_t/V}$$

其中,K_d 为吸附分配系数,mL/g;A₀、A_t 为吸附前后每 mL 水相中放射性核素的放射性计数率;V 为液体体积,mL;m 为吸附质膨润土的质量,g。

上吸附的影响结果示于图 1。从图 1 可以得出,随着 CO₃²⁻ 浓度的增大,²³⁹Pu 在膨润土上的吸附分配系数 K_d 值逐渐减小。CO₃²⁻ 容易在水溶液介质中与²³⁹Pu 发生配合反应,生成配合物,吸附在膨润土固体颗粒表面。当 CO₃²⁻ 浓度小于 0.005 mol/L 时,对膨润土的吸附作用基本没有影响。这说明 CO₃²⁻ 浓度的增加可以阻碍²³⁹Pu 在膨润土介质上

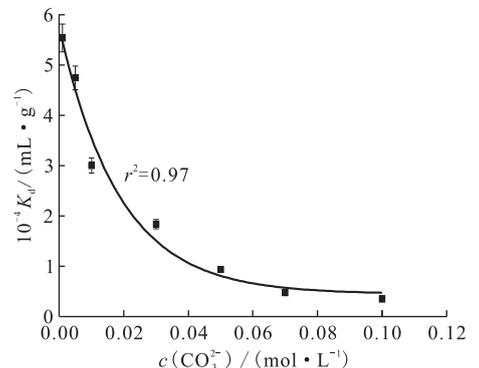


图 1 CO₃²⁻ 浓度对²³⁹Pu 在膨润土上吸附的影响

Fig. 1 Effect of concentration of CO₃²⁻ on adsorption of ²³⁹Pu onto bentonites

的吸附。经过最小二乘法拟合后,得出拟合曲线为指数拟合曲线,拟合系数 $r^2=0.97$,接近于1,表明实验数据拟合良好。由于 CO_2 溶于水产生 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- ,因此 CO_2 的存在会对实验结果产生影响,使测得的实验结果略小于实际情况。

2.2 HCO_3^- 浓度对²³⁹Pu在膨润土上吸附的影响

HCO_3^- 浓度对²³⁹Pu在膨润土上吸附达平衡后的影响结果示于图2。通过最小二乘法拟合,拟合系数 $r^2=0.99$,拟合曲线为指数拟合曲线。从图2可以看出,²³⁹Pu在膨润土上的吸附分配系数 K_d 值随着 HCO_3^- 浓度的增大而减小, HCO_3^- 容易在水溶液介质中与²³⁹Pu发生配合反应,生成配合物,吸附在膨润土固体颗粒表面。当 HCO_3^- 浓度大于0.08 mol/L时,吸附分配系数 K_d 基本不变,对膨润土的吸附无太大影响。实验过程中空气中 CO_2 的溶解带来 HCO_3^- 浓度升高,因此 CO_2 的存在对实验结果会产生影响,使测得的实验结果略小于实际情况。

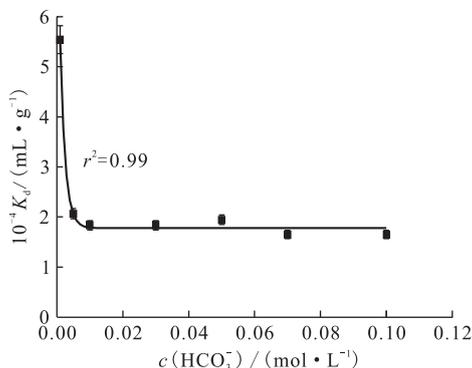


图2 HCO_3^- 浓度对²³⁹Pu在膨润土上吸附的影响

Fig. 2 Effect of concentration of HCO_3^- on adsorption of ²³⁹Pu onto bentonite

2.3 SO_4^{2-} 浓度对²³⁹Pu在膨润土上吸附的影响

SO_4^{2-} 浓度对²³⁹Pu在膨润土上吸附平衡后的影响结果示于图3。从图3可以看出,²³⁹Pu在膨润土上的吸附分配系数 K_d 值随着 SO_4^{2-} 浓度的增大而呈现先增大后减小的趋势,对实验数据进行最小二乘法拟合,拟合系数 r^2 良好。实验结果表明:当 SO_4^{2-} 浓度大于0.03 mol/L时,增大 SO_4^{2-} 的浓度可以阻碍²³⁹Pu在膨润土介质中的吸附。 SO_4^{2-} 能够与膨润土溶液中的部分阳离子发生共沉淀反应,堵塞了膨润土固体颗粒间的空隙,阻碍了膨润土对²³⁹Pu吸附行为的进行。

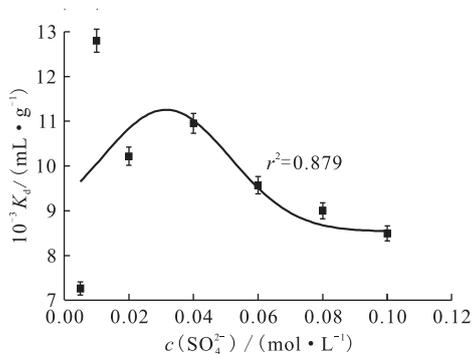


图3 SO_4^{2-} 浓度对²³⁹Pu在膨润土上吸附的影响

Fig. 3 Effect of concentration of SO_4^{2-} on adsorption of ²³⁹Pu onto bentonites

2.4 Mg^{2+} 浓度对²³⁹Pu在膨润土上吸附的影响

Mg^{2+} 浓度对²³⁹Pu在膨润土上吸附平衡后的影响结果示于图4。从图4可以看出,²³⁹Pu在膨润土上的吸附分配系数 K_d 值随着 Mg^{2+} 浓度的增大而减小,最终趋向于平缓。通过最小二乘法拟合,拟合结果良好,数据结果准确, Mg^{2+} 在一定浓度范围内对²³⁹Pu在膨润土上的吸附有一定的影响。

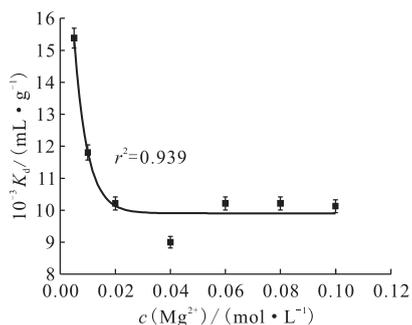


图4 Mg^{2+} 浓度对²³⁹Pu在膨润土上吸附的影响

Fig. 4 Effect of concentration of Mg^{2+} on adsorption of ²³⁹Pu onto bentonites

2.5 Ca^{2+} 浓度对²³⁹Pu在膨润土上吸附的影响

Ca^{2+} 浓度对²³⁹Pu在膨润土上吸附的影响结果示于图5。从图5可以看出,²³⁹Pu核素在膨润土上的吸附分配系数 K_d 值随着 Ca^{2+} 浓度的增大而减小,当 Ca^{2+} 浓度小于0.03 mol/L时,随着 Ca^{2+} 浓度的增加,²³⁹Pu在膨润土上的吸附分配系数下降很快,表明增加 Ca^{2+} 浓度可以有效地阻碍²³⁹Pu在膨润土上的吸附;当 Ca^{2+} 浓度大于0.03 mol/L时,吸附分配系数 K_d 值变化较平缓, Ca^{2+} 浓度对²³⁹Pu在膨润土上的吸附影响不大。

对实验数据进行最小二乘法拟合,拟合系数 $r^2 = 0.95$,表明实验数据较准确。

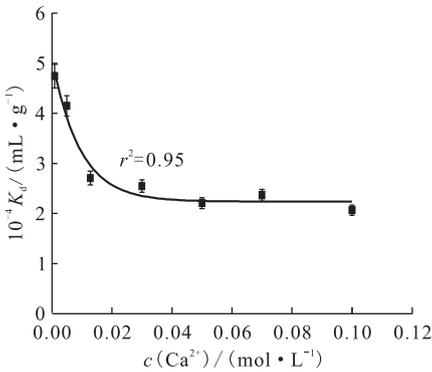


图 5 Ca^{2+} 浓度对 ^{239}Pu 在膨润土上吸附的影响

Fig. 5 Effect of concentration of Ca^{2+} on adsorption of ^{239}Pu onto bentonites

2.6 Fe^{3+} 浓度对 ^{239}Pu 在膨润土上吸附的影响

Fe^{3+} 浓度对 ^{239}Pu 在膨润土上吸附的影响结果示于图 6。从图 6 可以看出, ^{239}Pu 在膨润土上的吸附分配系数 K_d 值随着 Fe^{3+} 浓度的增大而急剧减小。 Fe^{3+} 与膨润土溶液中的多种阴离子发生反应,生成大颗粒物质,覆盖在膨润土固体颗粒表面及填充在颗粒空隙中,阻碍了膨润土对 ^{239}Pu 的吸附。 Fe^{3+} 本身对 ^{239}Pu 有较强的吸附作用。对实验数据进行最小二乘法拟合,拟合系数 $r^2 = 0.98$,拟合结果良好。实验结果表明: Fe^{3+} 浓度的增加,可以起到阻碍 ^{239}Pu 在膨润土介质上的吸附。

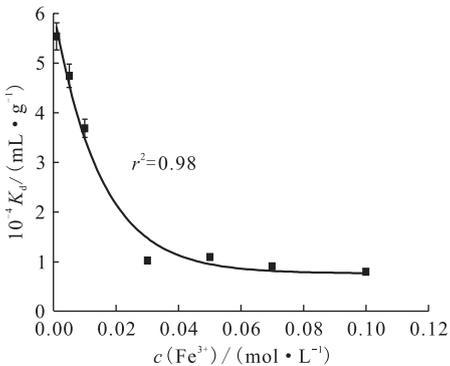


图 6 Fe^{3+} 浓度对 ^{239}Pu 在膨润土上吸附的影响

Fig. 6 Effect of concentration of Fe^{3+} on adsorption of ^{239}Pu onto bentonites

3 结 论

以内蒙古高庙子膨润土为研究对象,研究了不同离子浓度下 ^{239}Pu 吸附行为特征,实验结果表明: ^{239}Pu 在膨润土上的吸附分配系数 K_d 值随着 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度的增大而呈现减小的趋势,而随着 SO_4^{2-} 浓度的增加, K_d 值先增加后减小,其中较高浓度的 CO_3^{2-} 、 Fe^{3+} 对吸附的影响最大。所有实验数据均通过最小二乘法进行拟合,拟合系数 r^2 均接近 1,表明实验数据拟合良好,结果准确。

参考文献:

- [1] 温志坚. 中国高放废物处置库缓冲材料选择与基本性能[J]. 世界核地质科学, 2010, 27(2): 123.
- [2] Wang Xiangke, Tan Xiaoli, Ning Quanli, et al. Simulation of radionuclides ^{99}Tc and ^{243}Am migration in compacted bentonite[J]. Appl Radiat Isotopes, 2005, 62(5): 759-764.
- [3] Sabodina M N, Kalmykov S N, Sapozhnikov Y A, et al. Neptunium, plutonium and ^{137}Cs sorption by bentonite clays and their speciation in pore waters[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2006, 270(2): 349-355.
- [4] Zhao D L, Feng S J, Chen C L, et al. Adsorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite: effect of pH, ionic strength and temperature[J]. Appl Clay Sci, 2008, 41(1-2): 17-23.
- [5] 冷阳春, 虞先国, 李哲, 等. ^{239}Pu 在西南某地板岩与土壤中的吸附行为[J]. 环境化学, 2012, 31(1): 31-35.
- [6] Aytas S, Yurtlu M, Donat R. Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite[J]. J Hazard Mater, 2009, 172(2-3): 667-674.
- [7] 李书绅, 王志明, 李祯堂, 等. ^{237}Np 、 ^{238}Pu 、 ^{241}Am 和 ^{90}Sr 近地表迁移行为及含超铀核素中低放废物处置安全评价方法研究[J]. 核科学与工程, 2005(4): 330-346.
- [8] 章英杰, 范显华. Pu 在地质环境中化学行为的研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(4): 193-206.
- [9] 李书绅, 范智文, 孙庆红, 等. ^{237}Np 、 ^{238}Pu 、 ^{241}Am 和 ^{90}Sr 在中国和日本膨润土中迁移的野外试验[J]. 核化学与放射化学, 2006, 2012(1): 11-15.
- [10] 刘德军, 范显华, 章英杰, 等. ^{99}Tc 在 Ca-基膨润土中的吸附行为[J]. 核科学与工程, 2004(2): 144-151.