

核电厂关键核素在海洋沉积物上的吸附动力学

石云峰, 李 婷, 朱 君, 陈 超, 谢 添, 张艾明*

中国辐射防护研究院, 山西 太原 030006

摘要:为研究核电厂关键核素在海洋沉积物上的吸附动力学过程,通过静态批式实验获得三种沉积物对核素⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、⁵⁴Mn、⁶⁰Co的吸附动力学曲线,采用多级吸附动力学模型对实验数据进行拟合,得出以下结论:⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、⁵⁴Mn、⁶⁰Co在三种沉积物上的分配系数(K_d)分别为 1.8~3.0、71.5~128.0、23.1~167.0、160.0~188.0 mL/g;采用一级吸附动力学模型所得 K_d 与实验所得 K_d 较为符合,说明 4 种核素在三种沉积物上的吸附行为可由一级吸附点位进行表征;获得了各样品的吸附动力学关键参数,包括吸附速率常数、解吸速率常数及单位最大吸附量。

关键词:核电厂;放射性核素;多级吸附模型;吸附动力学参数

中图分类号:O615.1 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2020)05-0408-07

doi:10.7538/hhx.2020.YX.2019032

Adsorption Kinetics of Key Nuclides From Nuclear Power Plant on Marine Sediments

SHI Yun-feng, LI Ting, ZHU Jun, CHEN Chao, XIE Tian, ZHANG Ai-ming*

China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China

Abstract: In order to study the adsorption kinetics of key nuclides from nuclear power plants on marine sediments, the adsorption kinetics curves of ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ⁵⁴Mn and ⁶⁰Co on three kinds of sediments were obtained by static batch experiments. The experimental data were fitted by multi-stage adsorption kinetics model. The distribution coefficients(K_d) of ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ⁵⁴Mn and ⁶⁰Co on the three sediments are 1.8-3.0, 71.5-128.0, 23.1-167.0, 160.0-188.0 mL/g, respectively. The K_d is good agreement with the experimental data, indicating that the adsorption behavior of three sediments can be characterized by the first-order adsorption sites. The key parameters of adsorption kinetics were obtained, including adsorption rate constant, desorption rate constant and maximum adsorption capacity per unit.

Key words: nuclear power plant; radionuclide; multi-stage adsorption model; adsorption kinetic parameters

收稿日期:2019-03-20;修订日期:2019-06-20

作者简介:石云峰(1989—),男,山西榆次人,助理研究员,从事放射性核素地下水环境吸附、迁移研究,E-mail: 541006935@qq.com

* 通信联系人:张艾明(1971—),男,山西寿阳人,研究员,从事放射性核素水环境吸附、迁移研究,E-mail: 13834508698@163.com

目前我国核电厂多为滨海厂址,其在选址、设计、运行等阶段均需考虑放射性核素对周围生态环境的影响。海洋环境是放射性核素进入生态环境的主要迁移途径之一,核素在其中的迁移行为一直以来均受到重点关注。核素在迁移过程中,海洋沉积物对核素的吸附作用是阻滞核素快速迁移的重要因素之一。因此,研究沉积物对核素的吸附特性是开展核电厂关键核素迁移行为研究的基础。

在核素迁移数值模型方面,对核素受到的吸附作用多采用线性吸附参数——分配系数 K_d 进行概化。由于分配系数是用于表征核素达到吸附平衡时在固、液相中分配情况的参数,本身并未考虑时间因素的影响(忽略了吸附过程),导致使用分配系数进行模拟计算时对部分核素(主要为慢吸附速率的核素)计算结果失真^[1-4],因此更多学者开始关注核素吸附动力学的研究。

目前吸附动力学模型可分为地球化学动力学行为模型与金属动力学行为模型,其中地球化学动力学行为模型以化学形态平衡模型为基础,把机理性的平衡模型整合到动力学模型中,寻找热力学平衡与动力学反应速率间的关系。但模型只能将吸附介质中的某一类成分(如有机质、金属矿物等)进行动力学模拟预测,无法同时描述及分析多种组分对重金属在吸附介质中动力学行为的影响,此外该类模型需要进行大量的介质表征工作,工作量大,难以大规模推广^[5-6];而早期的金属动力学行为模型(如抛物线扩散方程、幂函数方程

等)多为含多个可调节参数的经验性模型,一般情况下基于单条曲线的拟合和回归分析能很好地解释实验数据,但缺乏理论基础,对吸附解吸等反应过程机理尚不明确^[7]。

基于以上情况,Dittrich等^[8-9]在2015年建立了基于多点位吸附理论的多级吸附-解吸动力学模型,该模型一方面无需大量介质表征工作,便于大规模应用,另一方面模型各参数均有实际的物理意义,便于机理分析。本研究旨在通过开展一系列核电厂关键核素⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、⁵⁴Mn、⁶⁰Co在不同海洋沉积物中的吸附动力学实验,采用多级吸附动力学模型对所得实验数据进行拟合并获得动力学参数,分析不同沉积物对核素的吸附机理,其成果对放射性核素水环境迁移数值模型研究以及进一步认识放射性核素的环境化学行为有重要的现实意义。

1 实验部分

1.1 沉积物样品

海洋沉积物样品取自三处核电厂候选厂址水域中表层0~5 cm沉积物样品,分别标号N1、N2、N3,弃去石块、塑料、动植物残体等杂物,低温空运回实验室于阴凉通风处风干,后将样品摊在塑料膜或纸上,用木棒碾碎、除杂,测定其粒度分布,过孔径0.2 mm(80目)尼龙筛,装入棕色广口瓶,室温下放于干燥阴暗处保存备用。沉积物的基本理化性质列于表1、表2。

表1 沉积物矿物成分与有机质质量分析

Table 1 Analysis of mineral composition and organic matter in sediments

沉积物	w/%								
	石英	云母	钾长石	绿泥石	斯石英	方解石	高岭石	石盐	有机质
N1	20~25	10~15	15~20	10~15	-	-	25~30	2	6
N2	45~50	10~15	10~15	3~5	-	1	20~25	1	5
N3	40~45	10~15	-	-	3~5	-	35~40	2	6

表2 沉积物化学成分分析

Table 2 Chemical composition analysis of sediments

沉积物	w/%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	
N1	56.3	20.6	4.7	0.7	1.7	1.6	0.6	1.3	
N2	73.6	10.8	3.1	0.6	1.2	1.1	0.8	1.0	
N3	60.8	17.5	4.2	0.6	1.5	1.6	0.3	1.1	

1.2 海水样品

直接在研究海域采集与沉积物样品相对应的海水样品 N1'—N3', 为排除海水悬浮物对沉积物吸附核素的影响, 现场采用孔径 0.45 μm 滤膜进

行海水抽滤, 用 2 L 的塑料瓶装盛并密封, 测定其 pH 值后低温运回实验室, 在 4 °C 下进行冷藏保存。实验开始前再次测量 pH 值, 保证与现场测量结果一致, 海水样品的化学成分分析列于表 3。

表 3 海水样品化学成分分析

Table 3 Analysis of chemical constituents in seawater samples

海水	氧化还原 电位/mV	pH	本底值/(mol · L ⁻¹)			
			Mn	Co	Cs	Sr
N1'	170.4	8.3	3.2 × 10 ⁻⁸	3.4 × 10 ⁻⁸	2.0 × 10 ⁻⁹	5.7 × 10 ⁻⁵
N2'	162.3	8.3	2.0 × 10 ⁻⁸	3.6 × 10 ⁻⁸	1.8 × 10 ⁻⁹	6.1 × 10 ⁻⁵
N3'	179.1	8.2	3.1 × 10 ⁻⁸	3.7 × 10 ⁻⁸	2.1 × 10 ⁻⁹	6.1 × 10 ⁻⁵

1.3 试剂与仪器

¹³⁷Cs、⁹⁰Sr、⁵⁴Mn、⁶⁰Co 标准溶液, 捷克剂量研究院, 活度浓度分别为 516、1 000、195、178 kBq/L; Mastersizer 2000 激光粒度分析仪, 英国马尔文公司; GEM40P4 高纯锗 γ 谱仪, 美国 ORTEC 公司; TG16G 型台式高速离心机, 凯特实验仪器有限公司; EL204 电子天平, 精度 0.000 1 g, 梅特勒-托利多仪器公司; HZC-1 型恒温振荡水槽, 辽阳市恒温仪器厂; AS200 control 筛分机, 德国 Retsch 公司; PH3110 型酸度计, 厦门隆力特有限公司。

1.4 实验方法

实验采用静态批式法, 称取各风干沉积物样品 1 g 装入 15 mL 聚乙烯离心管中, 设置固液比为 1 : 10 kg/L, 加入相应的海水样品, 振荡、放置一周后加入实验核素 ¹³⁷Cs、⁹⁰Sr、⁶⁰Co、⁵⁴Mn, 加入的活度分别为 5 160、10 000、1 780、1 950 Bq。每个样品设置 3 个平行样, 25 °C 下进行吸附实验, 每天上下午各通过人工摇晃试管 1 次, 保证沉积物与海水充分混合。每个试管样品取样一次, 各时间段分别取对应试管样品, 设定取样时间为 7、28、42、56 d, 所有样品到达设置时间后采用 8 000 r/min 下离心 25 min, 取上清液 8 mL 测定核素含量, 获得吸附动力学曲线。

1.5 多级吸附动力学模型

模型控制方程为:

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = k_{fi}C \left(1 - \frac{a_i}{q_{mi}}\right) - k_{ri}a_i$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{m}{V} \left[- \sum_i k_{fi}C \left(1 - \frac{a_i}{q_{mi}}\right) + \sum_i k_{ri}a_i \right]$$

当吸附达到平衡时: $k_{fi}C = k_{ri}a_i$

其中: C 为液相中核素活度浓度, kBq/L; a 为固相介质吸附比活度, Bq/g; a_i 为固相介质表面 i ($i=1, 2, 3 \dots$) 级吸附点位的单位吸附比活度, Bq/g; t 为时间, d; k_{fi} 为 i 级吸附点位的吸附速率常数, mL/(g · h); k_{ri} 为 i 级吸附点位的解吸速率常数, h⁻¹; q_{mi} 为 i 级吸附点位的单位最大吸附量, Bq/g; m 为固相介质质量, g; V 为液相介质体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学实验结果

采用静态批式实验获得各核素在不同海洋沉积物中的吸附过程曲线, 实验结果示于图 1。如图 1 所示, 对比不同核素的吸附行为发现, ⁹⁰Sr 到达吸附平衡的时间最长, 表现出的吸附速率最小; ¹³⁷Cs 与 ⁵⁴Mn 达吸附平衡时间不超过 7 d, 表现出的吸附速率较大; 而 ⁶⁰Co 在不同沉积物上的吸附速率有较大差别, 具体表现为在 N1 沉积物上吸附速率最快; 在 N2 上次之; 在 N3 上吸附速率最慢。

从吸附类型来看, 可将沉积物对核素的吸附分为物理吸附与化学吸附, 其中物理吸附是由于分子间的引力所引起的吸附, 所以结合力较弱, 吸附热较小, 吸附速率也均较快; 而化学吸附是指吸附的分子、原子或原子团通过化学键与表面原子相互结合的吸附, 与物理吸附相比, 在吸附速率方面由于化学吸附类似化学反应, 是一个活化过程, 需要一定的活化能, 因而吸附的速率要比物理吸附慢(如络合反应), 但有些化学吸附不需要活化能(如离子交换), 其吸附速率也很快^[10]。对于天然多成分吸附介质来说, 决定吸附速率的大小取决于快吸附量与慢吸附量在吸附总量的贡献度,

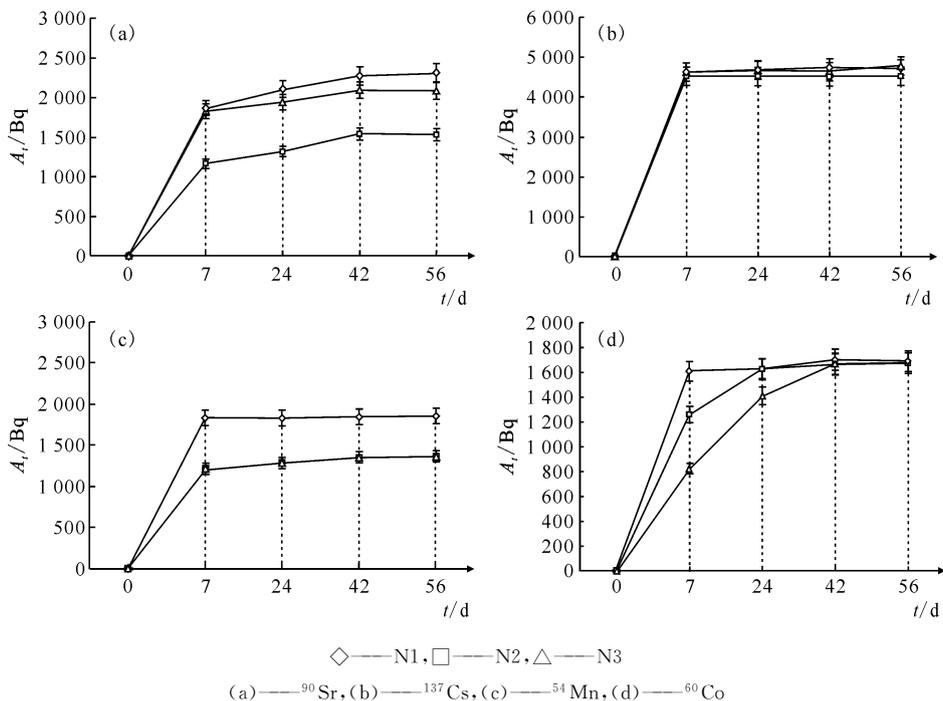


图 1 各核素在不同沉积物上的吸附动力学过程

Fig. 1 Adsorption kinetics of nuclides on different sediments

当快吸附量的贡献度高时,整体表现出较快的吸附速率;反之,表现出较慢的吸附速率。因此,可推测¹³⁷Cs与⁵⁴Mn在吸附过程中主要发生了物理吸附或离子交换吸附等快速吸附,而慢吸附作用较少;⁹⁰Sr在吸附过程中慢吸附占比较大,总体表现出较慢的吸附速率;而⁶⁰Co在不同沉积物上的吸附过程中,快吸附作用与慢吸附作用占比有较大不同。

分配系数能反应出不同介质对核素的吸附能力,是各成分对核素吸附总量的直观体现,总结影响沉积物对核素吸附能力的成分主要包括有机质、金属氧化物(主要为铁氧化物)以及粘土矿物等,各成分在不同环境条件下表现出的吸附量有较大差别。对样品在达到吸附平衡时固相核素的含量进行总结,并计算分配系数 K_d :

$$K_d = \frac{A_e}{A - A_e} \times \frac{V}{m}$$

其中: A_e 为吸附平衡时的固相核素活度,Bq; A 为投入核素总活度,Bq; m 为固相介质质量,g; V 为液相介质体积,mL。各样品分配系数结果列于表 4。如表 4 所示,⁹⁰Sr 在三种沉积物上分配系数为 1.8~3.0 mL/g; K_d (¹³⁷Cs) 为 71.5~128.0 mL/g; K_d (⁵⁴Mn) 为 23.1~167.0 mL/g; K_d (⁶⁰Co) 为 160.0~188.0 mL/g。

表 4 各核素吸附平衡时的分配系数

Table 4 Distribution coefficients of nuclide adsorption equilibrium

核素	沉积物	$A_e^{1)}/Bq$	分配系数 $K_d/(mL \cdot g^{-1})$
⁹⁰ Sr	N1	2 300	3.0
	N2	1 535	1.8
	N3	2 090	2.6
¹³⁷ Cs	N1	4 725	109.0
	N2	4 526	71.5
	N3	4 786	128.0
⁵⁴ Mn	N1	1 840	167.0
	N2	1 823	144.0
	N3	1 360	23.1
⁶⁰ Co	N1	1 690	188.0
	N2	1 675	160.0
	N3	1 690	188.0

注:1) A_e 为 3 次测量结果平均值

其中,⁹⁰Sr 在 N1 沉积物上的吸附量最大,N2 上吸附量最小;结合吸附动力学过程分析发现,核素在 N1 与 N3 沉积物上吸附时,在快速吸附阶段(约 7 d 前)吸附量相差不大,吸附量差异主要由慢吸附阶段(约 7 d 后)产生,由于有机质

可对核素通过络合反应进行吸附,表现为慢吸附,推断 N1 与 N3 吸附能力的差别主要来源于有机质含量。而 N2 由于高岭石(粘土矿物)、 Fe_2O_3 (铁氧化物)以及有机质含量均比较少,表现出较弱的吸附能力。同理,对于 ^{137}Cs ,在快速吸附阶段(约 7 d 前)吸附量相差不大,在慢速吸附阶段(约 7 d 后)吸附量有所差别,分析原因同样为有机质含量的影响。相反, ^{60}Co 在前期吸附阶段有较大的差别,表现为吸附量顺序为 $\text{N1} > \text{N2} > \text{N3}$,分析原因为三种沉积物对 ^{60}Co 的慢吸附贡献量顺序为 $\text{N1} < \text{N2} < \text{N3}$ 。

而 ^{54}Mn 在三种沉积物上的吸附行为与 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 的有较大不同,表现为 N3 上的吸附量最小,推测因为沉积物的粒径、水样 pH 以及 ^{54}Mn 的水合离子半径等方面不利于 N3 沉积物对 ^{54}Mn 的吸附,需开展进一步的实验进行研究。

2.2 模型参数拟合结果

采用多级吸附动力学模型对各核素在不同沉积物上的吸附过程曲线进行拟合,已知模型参数列于表 5。由于需要拟合的参数有 3 项,拟合过程中会存在多解情况,可通过参数的赋值范围、基本物理含义等进行筛选。各核素不同沉积物上的吸附过程曲线拟合效果示于图 2。图 2

表 5 已知模型参数
Table 5 Known model parameters

核素	初始液相核素活度浓度/ ($\text{ kBq} \cdot \text{L}^{-1}$)	m/g	V/mL
^{90}Sr	1 000	1	10
^{137}Cs	516	1	10
^{54}Mn	195	1	10
^{60}Co	178	1	10

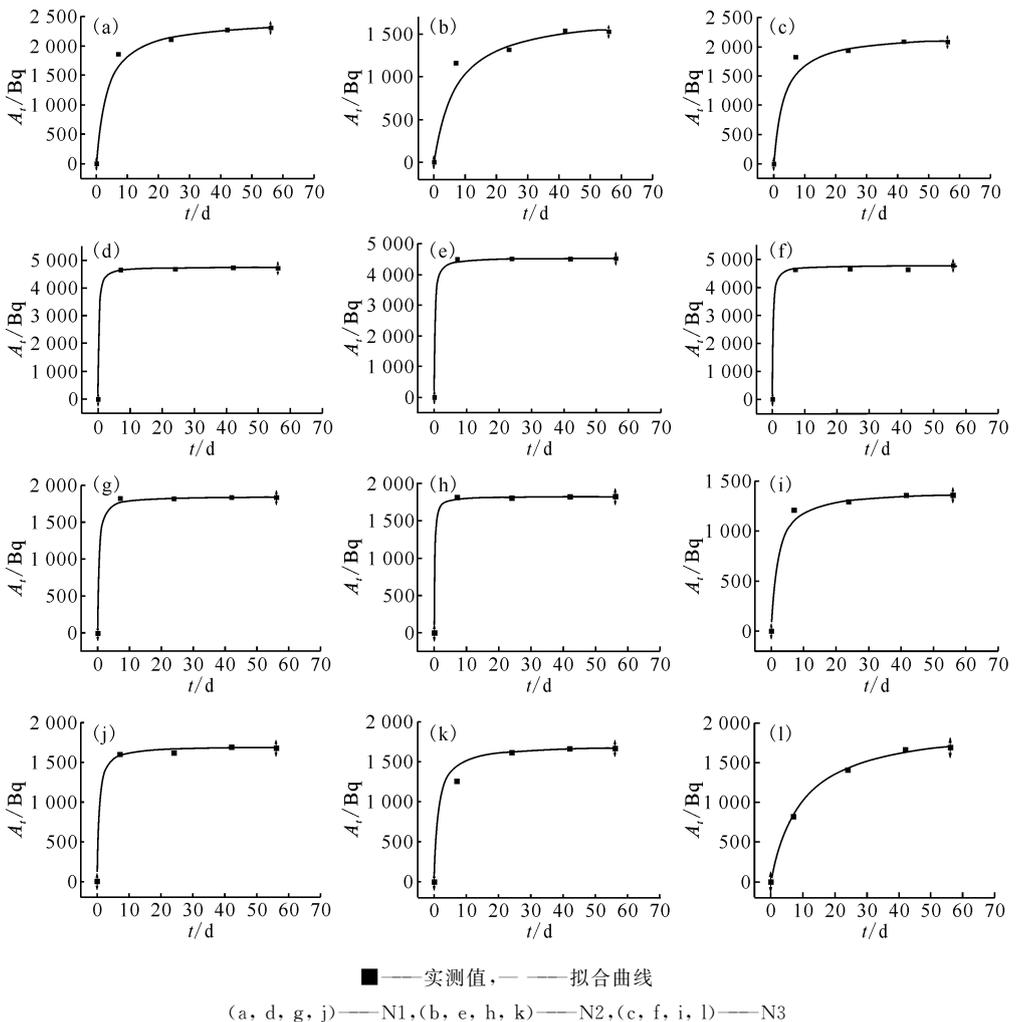


图 2 ^{90}Sr (a, b, c), ^{137}Cs (d, e, f), ^{54}Mn (g, h, i) 和 ^{60}Co (j, k, l) 的一级点位模型拟合结果

Fig. 2 First-order fitting effect of ^{90}Sr (a, b, c), ^{137}Cs (d, e, f), ^{54}Mn (g, h, i) and ^{60}Co (j, k, l)

结果表明,采用一级点位模型方程已可获得较好的拟合效果,说明核素在三种沉积物上的吸附行为均可由一级吸附点位进行表征,这与 Dittrich

等^[8]对 U 在花岗岩中吸附动力学的拟合结果一致,拟合所得参数包括吸附速率常数、解吸速率常数及单位最大吸附量列于表 6。

表 6 各核素拟合参数值
Table 6 Fitting parameter values of each nuclide

核素	沉积物	$k_{f1}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	k_{r1}/h^{-1}	$q_{m1}/(\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_d/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
⁹⁰ Sr	N1	0.707	0.217	1.823×10^8	3.259
	N2	0.257	0.120	3.221×10^5	2.137
	N3	0.680	0.237	6.711×10^7	2.872
¹³⁷ Cs	N1	49.224	0.408	9.913×10^6	1.211×10^2
	N2	43.953	0.544	5.723×10^4	8.081×10^1
	N3	49.500	0.368	1.144×10^7	1.352×10^2
⁵⁴ Mn	N1	26.709	0.134	9.992×10^5	1.989×10^2
	N2	63.223	0.422	2.443×10^8	1.502×10^2
	N3	3.786	0.146	9.831×10^6	2.594×10^1
⁶⁰ Co	N1	18.127	0.065	7.642×10^4	2.793×10^2
	N2	7.677	0.029	1.097×10^5	2.651×10^2
	N3	1.182	0.005	4.772×10^6	2.362×10^2

注: $K_d = k_{f1}/k_{r1}$

根据多级吸附动力学模型,当吸附达到平衡时,分配系数 K_d 值为吸附速率常数与解吸速率常数的比值,对拟合所得的参数进行分析后发现通过模型所得 K_d 值与实验所得的 K_d 值符合较好,说明拟合参数能反映各核素在不同沉积物上的吸附动力学过程。分析表 6 拟合参数发现,⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 在三种沉积物上的吸附、解吸速率常数相差不大,说明三种沉积物对⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 的吸附点位是相同的,表现出相同的吸附作用方式;而⁵⁴Mn、⁶⁰Co 在三种沉积物上的吸附、解吸速率常数存在量级差距,说明三种沉积物对⁵⁴Mn、⁶⁰Co 的吸附作用点位是不同的,表现出不同的吸附作用方式。

同时,结合拟合所得的单位最大吸附量进行分析发现,当三种沉积物对核素(⁹⁰Sr、¹³⁷Cs)表现出相同的吸附作用方式时,单位最大吸附量越大,吸附平衡时固相含量越大,在吸附动力学曲线中表现出更大的吸附速率;而当三种沉积物对核素(⁵⁴Mn、⁶⁰Co)表现出不同的吸附作用方式时,并未表现出相同的规律,甚至表现为单位最大吸附量越大,吸附平衡时固相含量越小,在吸

附动力学曲线中表现出更小的吸附速率(对于⁶⁰Co 的吸附)。

3 结 论

通过开展一系列核电厂关键核素⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、⁶⁰Co、⁵⁴Mn 在不同海洋沉积物中的吸附动力学实验,对所得的动力学曲线采用多级吸附动力学模型进行模拟,得出以下结论:

(1) ⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、⁵⁴Mn、⁶⁰Co 在三种沉积物上的分配系数分别为 1.8~3.0、71.5~128.0、23.1~167.0、160.0~188.0 mL/g;

(2) 采用一级吸附动力学模型所得 K_d 与实验所得 K_d 较为符合,说明核素在三种沉积物上的吸附行为可由一级吸附点位进行表征;

(3) 获得了各样品的吸附动力学关键参数:吸附速率常数、解吸速率常数以及单位最大吸附量。

参考文献:

[1] Koarashi J, Nishimura S, Nakanishi T, et al. Post-deposition early-phase migration and retention be-

- havior of radiocesium in a litter-mineral soil system in a Japanese deciduous forest affected by the Fukushima nuclear accident[J]. *Chemosphere*, 2016, 165: 335-341.
- [2] Kurikami H, Malins A, Takeishi M, et al. Coupling the advection-dispersion equation with fully kinetic reversible/irreversible sorption terms to model radiocesium soil profiles in Fukushima prefecture[J]. *J Envir Radioact*, 2017, 171: 99-107.
- [3] 朱君, 邓安嫦, 石云峰, 等. 不同喷淋强度对核素 Sr-90在土壤中迁移的影响[J]. *土壤学报*, 2017, 54(3):785-793.
- [4] 朱君, 邓安嫦, 石云峰, 等. 不同质地土壤对核素 Sr-90阻滞及迁移的影响[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(1):330-334.
- [5] Tipping E, Lofts S, Sonke J E. Humic ion-binding model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances[J]. *Environ Chem*, 2011, 8(3): 225-235.
- [6] Shi Z Q, Di Toro D M, Allen H E, et al. A general model for kinetics of heavy metal adsorption and desorption on soils[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(8): 3761-3768.
- [7] 彭兰芳. 土壤重金属吸附和解吸动力学反应预测模型的建立[D]. 广州:南华理工大学, 2018.
- [8] Dittrich T M, Reimus P W. Uranium transport in a crushed granodiorite: experiments and reactive transport modeling[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, 175-176: 44-59.
- [9] Dittrich T M, Reimus P W. Reactive transport of uranium in fractured crystalline rock: upscaling in time and distance[J]. *J Environ Manag*, 2016, 165: 124-132.
- [10] 张辉. 化学吸附的量子力学绘景[D]. 沈阳:东北大学, 2004.