

$^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的吸附行为

齐立也¹, 杨小雨¹, 王春丽², 周万强¹, 刘春立^{1,*}

1. 北京分子科学国家实验室, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871;

2. 环境保护部 核与辐射安全中心, 北京 100082

摘要:通过批次吸附实验研究了溶液 pH 值、离子强度、温度、固液比等因素对 $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上吸附行为的影响。结果表明, $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的吸附受溶液 pH 值和离子强度影响显著,在中性和碱性条件下, $^{125}\text{I}^-$ 的吸附很弱,随着 pH 的降低吸附迅速增强并在 pH=2.0 出现最大值,之后随着 pH 继续降低,吸附迅速减小。在 $T=298\text{ K}$ 、pH=2.0、0.10 mol/L NaClO_4 背景电解质浓度下, $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的最大吸附分配系数约为 92 mL/g。采用自动电位滴定技术测得高庙子膨润土的 $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 9.5$,蒙脱石的 $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 10.5$ 。温度对 $^{125}\text{I}^-$ 在膨润土上的吸附无显著影响,Freundlich 等温吸附模型更适合描述不同温度下 $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的吸附行为。

关键词:高庙子膨润土; $^{125}\text{I}^-$; 吸附

中图分类号: TL942.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)02-0112-09

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2017016

Sorption Behavior of $^{125}\text{I}^-$ on Gaomiaozi Bentonite

QI Li-ye¹, YANG Xiao-yu¹, WANG Chun-li², ZHOU Wan-qiang¹, LIU Chun-li^{1,*}

1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science Laboratory on Radiochemistry & Radiation Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Beijing 100082, China

Abstract: The sorption behavior of $^{125}\text{I}^-$ on Gaomiaozi bentonite was studied as a function of pH, ionic strength, temperature and solid-to-liquid ratio with the method of batch sorption experiments. $^{125}\text{I}^-$ sorption on Gaomiaozi bentonite is shown to be sensitive to pH and ionic strength. The sorption of $^{125}\text{I}^-$ is negligibly small under neutral and alkaline conditions, while with the decrease of pH, the sorption increases rapidly until the maximum sorption appears at pH=2.0, and with the pH decreases, the sorption rapidly decreases. It is found that the maximum equilibrium sorption constant of $^{125}\text{I}^-$ on bentonite appears under the condition of pH=2.0 at the background electrolyte concentration of 0.10 mol/L NaClO_4 , which is approximately 92 mL/g at $T=298\text{ K}$. The pH_{PZC} of bentonite is about 9.5 and the pH_{PZC} of montmorillonite is about 10.5 from the results of acid-base titration. Temperature

收稿日期:2017-03-03;修订日期:2017-05-11

基金项目:高放射性废物处置特别基金(2007-840,2012-851);国家自然科学基金(NSFC, No. U1530112, 11475008, 11075006, 91026010)

作者简介:齐立也(1990—),男,河北石家庄人,硕士研究生,放射化学专业, E-mail: qiliye@pku.edu.cn

* 通信联系人:刘春立(1964—),男,河南郑县人,博士,教授,博士生导师,从事环境放射化学研究, E-mail: liucl@pku.edu.cn

网络出版时间:2018-01-12;网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180111.0922.002.html>

has little effect on the sorption of iodine on Gaomiaozi bentonite and Freundlich isotherm model is more suitable to describe sorption of iodine on Gaomiaozi bentonite at different temperatures.

Key words: Gaomiaozi bentonite; $^{125}\text{I}^-$; sorption

高放废物的安全、合理处置是核能可持续发展的关键环节之一。我国已确定采用深地质处置的方案来处置高放废物,并提出在本世纪中叶建成高放废物处置库的宏伟目标,初步选定内蒙古高庙子膨润土作为处置库的缓冲回填材料^[1]。缓冲回填材料应具备几个基本性能^[1-2]:(1)低导水性,限制地下水快速渗入处置库;(2)良好的导热性;(3)良好的化学缓冲性能,以吸附的方式固定放射性核素,阻止核素的扩散和迁移;(4)自密封性和高吸涨能力,能吸收大量的水并通过吸涨作用有效封闭其自身出现的各种裂隙及其周边围岩表层。

选择结晶岩(如花岗岩)作为围岩的处置库设计方案,主要依赖缓冲回填材料作为处置库多重屏障体系中阻滞核素迁移的中坚力量^[3-4]。依据这种处置库设计方案,针对缓冲回填材料开展的核素迁移研究是处置库安全评价中至关重要的一部分。20世纪70年代末,瑞典科研人员首先认识到缓冲回填材料应具有良好的吸水性和膨胀性,并将粘土矿物作为主要候选对象^[5]。经过对不同种类粘土矿物进行功能比较和屏障性能测试,认为以蒙脱石为主要成分的膨润土是最为合适的缓冲回填材料,并已被多个国家的研究人员接受^[4]。

^{129}I 是碘同位素中唯一存在的长半衰期核素,半衰期长达 1.57×10^7 a,其主要来源于 ^{238}U 和 ^{235}U 的裂变以及上层大气中氙的散裂反应^[6]。作为处置库安全评价中一种重要核素,碘具有多种氧化态,包括 I^- 、 IO_3^- 、 I_2 和有机碘等,其中碘酸盐较易被还原为碘化物^[7-8]。在环境条件下,碘的主要离子种类是阴离子^[9]。由于粘土矿物永久性负电荷的排斥作用,其在粘土材料中的吸附能力较弱而很难被阻滞^[10-17]。由于碘的吸附行为非常弱,强酸、强碱条件下,有关碘在蒙脱石或膨润土上的吸附研究相对较少。但是这种苛刻条件下的吸附行为研究对于理解碘与蒙脱石或膨润土的相互作用具有重要意义。

本工作拟采用批次吸附实验法,研究较宽酸度范围和不同浓度背景电解质条件下 $^{125}\text{I}^-$ (代替 $^{129}\text{I}^-$)在膨润土上的吸附行为,基于不同的物理化学方法对实验材料进行表征,以得到不同pH、背景电解质浓度、温度和固液比等条件下 $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子

膨润土上的吸附平衡常数,并探讨相关的吸附机理,以期为我国高放废物地质处置地下实验室建造安全评价以及处置库选址预评价提供基本参数。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

膨润土取自中国内蒙古自治区兴和县高庙子乡,由核工业北京地质研究院提供,样品经粉碎并过200目筛后得到均匀的膨润土粉末;蒙脱石样品,内蒙古润隆化工有限责任公司,取自内蒙古地区,蒙脱石质量分数为75%,过200目筛;石英粉,绿新源环保公司, SiO_2 质量分数为91%,过200目筛;实验用钾长石粉和钠长石粉均由浑源县富矿物制品有限公司提供, SiO_2 质量分数均高于67%,过500目筛。其它化学药品均为分析纯,购自Sinopharm Chemical Reagent Co.。

Bruker D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD),Rigaku公司;ARL ADVANT XP+型X射线荧光光谱仪(XRF),Thermo公司;JEOL JEM-5600LV型环境扫描电子显微镜(ESEM),JEOL公司;ASAP2010型BET表面分析仪,Mao. ribes公司;T70型自动电位滴定仪,Mettler Toledo公司;AL-104-IC型电子天平(精度为0.001 g),Mettler Toledo公司;E5002型自动 γ 计数器,仪器探测效率约为20%,Canberra Packard公司。

通过X射线衍射法测定高庙子膨润土矿物组成,用X射线荧光光谱仪分析测定其化学组成,用加速表面积和孔隙率测定系统测定其比表面积和孔体积,用环境扫描电子显微镜分析其形貌特征。实验中使用 ^{125}I 代替 ^{129}I ,放射性示踪剂 Na^{125}I 购自北方生物技术研究所。

1.2 连续酸碱滴定实验

使用自动电位滴定仪,在室温条件及氮气气氛下进行高庙子膨润土的电位滴定(0.1 mol/L NaCl溶液作为背景溶液)。在开始滴定之前,用缓冲溶液(pH分别为4.01、6.86和9.18)校准电极。持续通氮气约8 h以避免空气中 CO_2 对实验造成干扰,并用0.095 mol/L NaOH滴定至 $\text{pH} \approx 11.0$,然后从 $\text{pH} = 11.0$ 回滴,用0.092 mol/L HCl

溶液滴定至 $\text{pH}=2.0$ 。混合溶液的 pH 由电位滴定仪自动记录,仪器设定在加入新的一滴 HCl 或 NaOH 150 s 之后,每 30 s 溶液的电位变化小于 $0.7 \text{ mV}/\text{min}$ 时认为溶液达到新的平衡,并记录下此时的 pH 。表面质子过剩量 $\Delta Q(\text{mol}/\text{g})$ 和零电荷点 pH_{PZC} 参照 Tertre 等^[18]的方法获得。

1.3 吸附实验

在大气条件下,向 10 mL 的离心管中加入 0.32 g 高庙子膨润土或单一矿物质和 8.00 mL 一定浓度的背景电解质溶液进行吸附实验,使用少量浓度为 0.01、0.05、0.10、0.50、1.00、5.00 mol/L HClO_4 和 NaOH 溶液调节体系的 pH 值至其稳定在期望值,振荡。然后加入一定量的放射性示踪剂 Na^{125}I 并记录与高庙子膨润土或矿物接触后的溶液的 pH 。振荡结束后,通过 10 000 r/min 高速离心分离水相,并用 $0.22 \mu\text{m}$ 过滤器过滤上清液,定量取出上清液和悬浊液并测量其放射性活度。在研究背景电解质浓度对吸附影响的实验中, NaClO_4 的浓度为 0.01、0.10 mol/L 或 0.50 mol/L。在解吸实验中,向每个解吸样品试管中加入 8.00 mL 0.10 mol/L NaClO_4 溶液,然后按照与吸附实验相同的方法进行分离和测量,并基于解吸溶液中 I^- 的浓度计算高庙子膨润土的解吸附量。

吸附百分数 $A_p(\%)$ 、吸附分配系数 $K_d(\text{mL}/\text{g})$ 、固相浓度 $q_e(\text{mmol}/\text{g})$ 、脱附百分数 $D_p(\%)$ 分别计算如下:

$$A_p = (C_0 - C_{\text{eq}})/C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$K_d = (C_0 - C_{\text{eq}})/C_{\text{eq}} \cdot V/m \quad (2)$$

$$q_e = (C_0 - C_{\text{eq}})/C_0 \cdot c_0 V/m \quad (3)$$

$$D_p = C'_{\text{eq}}/C'_0 \times 100\% \quad (4)$$

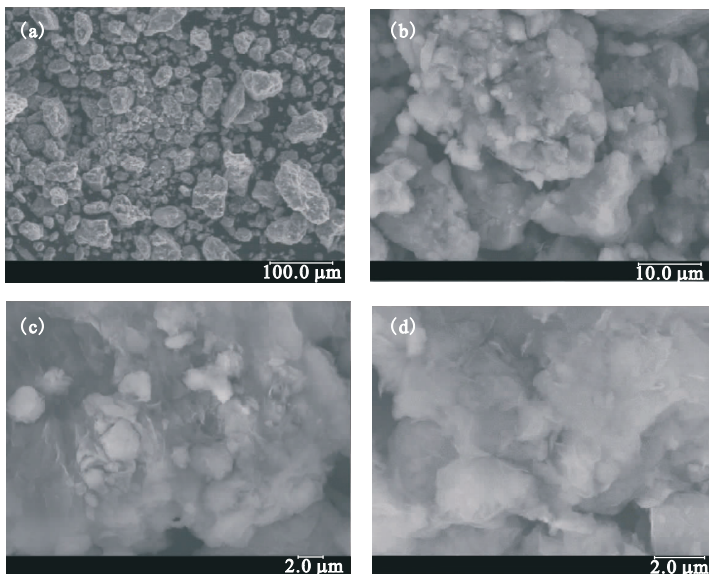
式中: C_0 、 $C_{\text{eq}}(\text{min}^{-1}/\text{mL})$ 分别为吸附平衡时 $^{125}\text{I}^-$ 在悬浮液和上清液中的计数率; C'_0 、 $C'_{\text{eq}}(\text{min}^{-1}/\text{mL})$ 分别为脱附平衡后悬浮液和上清液中 $^{125}\text{I}^-$ 的计数率; c_0 为液相中 $^{125}\text{I}^-$ 的初始浓度, mol/L; V 为液相体积, mL; m 为固相的质量, g。通过平行实验和分步误差计算,吸附百分数和吸附分配系数的误差为 $\pm 5\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 高庙子膨润土样品的表征

2.1.1 ESEM、 N_2 -BET 和 CEC 高庙子膨润土的环境扫描电镜图(ESEM)示于图 1。由图 1 可知,膨润土样品的颗粒大小不一,呈紧凑的片层状堆砌结构。 N_2 -BET 测得的比表面积为 $44.54 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 116.5 nm 。采用硫酸钡(BaSO_4) 交换法测得高庙子膨润土的阳离子交换容量(CEC) 为 $24.60 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ 。

2.1.2 XRD 和 XRF 高庙子膨润土的 X 射线粉末衍射图谱示于图 2。由图 2 可知,样品在 5.40° 、 19.88° 和 34.84° 处出现了典型的蒙脱石衍射峰。经 XRD 半定量分析,高庙子膨润土样品中的蒙脱石质量分数为 50% , 另含有 28% 的石

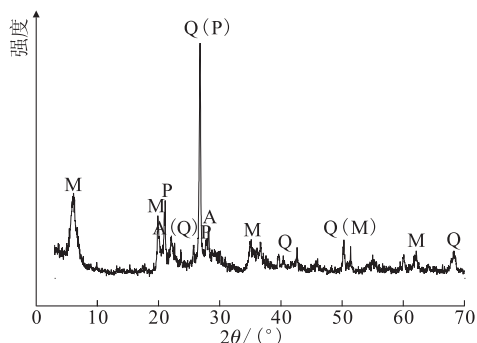


放大倍数:(a)——500,(b)——5 000,(c)——10 000,(d)——20 000

图 1 高庙子膨润土的 ESEM 图

Fig. 1 Environmental scanning electron microscopy(ESEM) photos of Gaomiaozi bentonite

英, 13% 的钠长石和 9% 的钾长石。X 射线荧光分析结果列入表 1。



M: 蒙脱石; Q: 石英; A: 钠长石; P: 钾长石

图 2 高庙子膨润土的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Gaomiaozi bentonite

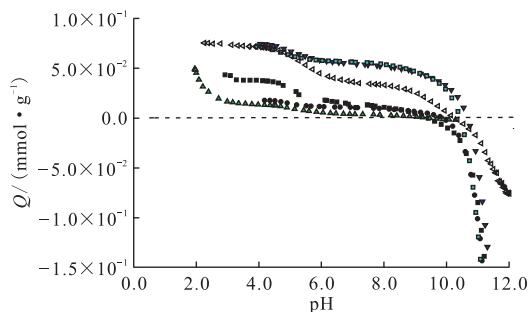
表 1 高庙子膨润土的主要元素组成

Table 1 Chemical composition of Gaomiaozi bentonite

组分	$w/\%$	组分	$w/\%$	组分	$w/\%$
O	53.30	Na	1.16	P	0.01
Si	29.10	Ca	0.78	S	0.01
Al	7.77	N	0.25	Zr	0.01
C	2.17	F	0.38	Zn	0.01
Mg	1.91	Ti	0.11	Rb	0.01
K	1.46	Sr	0.05	Y	0.01
Fe	1.38	Mn	0.05	Nb	0.01

2.1.3 电位滴定 高庙子膨润土和蒙脱石在不同浓度背景电解质溶液(0、0.01、0.10 mol/L)下的酸碱滴定曲线示于图 3。由图 3 可知,同一背景电解质浓度下,蒙脱石的零电荷点 pH_{PZC} 明显高于膨润土的零电荷点,且均高于文献[19-21]记载值(5.5~8.5)。蒙脱石 pH_{PZC} 高于膨润土的主要原因与滴定中有效成分蒙脱石的含量有关,高庙子原状膨润土蒙脱石质量分数相对较低(50%),实验用蒙脱石矿物中蒙脱石质量分数相对较高(75%)。蒙脱石 pH_{PZC} 高于文献记载值的原因与滴定方式有关,相比于文献记载,本研究中所用矿物样品未经过纯化、转型和去除碳酸盐,因而所测零电荷点 pH_{PZC} 偏高。对于一般氧化物,其酸碱滴定曲线基本不受离子强度的影响,即不同离子强度条件下滴定曲线交叉于相同 pH 处,交叉点即为零质子条件(ZPC)。但对于 2:1 型层状粘土矿物,如蒙脱石、伊利石等矿物,不同离子强度条件下滴定曲线不相交于 pH_{PZC} 点,且随着离子强度的增大, pH_{PZC} 逐渐降低[19]。Secor 等[22]利用蒙脱石的表面电荷特性

建立了具有正边缘的薄圆柱体蒙脱石模型,并利用泊松-玻尔兹曼方程对其表面电荷分布进行求解。结果表明,在离子强度较低条件下,会产生“电荷溢出效应”,导致蒙脱石边缘产生负的静电场并具有较强的质子积累能力。质子积累能力越强, pH_{PZC} 值越大。因此随离子强度的增大, pH_{PZC} 逐渐降低,这与本工作测得的实验数据一致。



■——膨润土-水体系, ●——膨润土-0.01 mol/L NaClO_4 体系, ▲——膨润土-0.10 mol/L NaClO_4 体系, ▼——蒙脱石-水体系, □——蒙脱石-0.01 mol/L NaClO_4 体系, ◇——蒙脱石-0.10 mol/L NaClO_4 体系

图 3 不同离子强度下高庙子膨润土和蒙脱石的表面质子过剩随溶液 pH 的变化

Fig. 3 Surface proton excess of Gaomiaozi bentonite and montmorillonite as a function of pH at variable ionic strengths

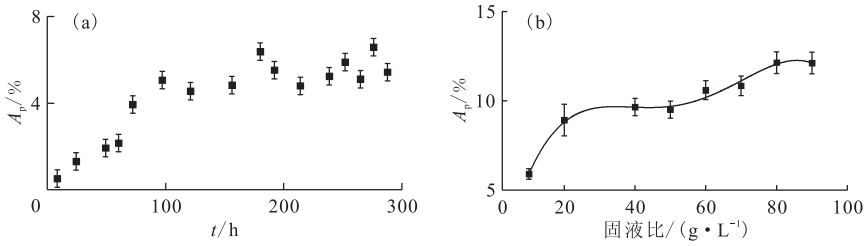
2.2 $^{125}\text{I}^-$ 吸附实验结果

(1) 接触时间和吸附固液比的影响

在 $c(\text{I}^-) = 2.1 \times 10^{-11}$ mol/L, $T = (295 \pm 2)$ K, $I = 0.10$ mol/L NaClO_4 , $\text{pH} = 4.0 \pm 0.2$ 条件下,考察了接触时间和固液比对 $^{125}\text{I}^-$ 在膨润土上吸附的影响,结果示于图 4。由图 4(a)可知, $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的吸附速率较慢,吸附在 100 h 后趋于平衡,最大吸附百分数约为 6%。后续吸附实验选用 120 h 作为吸附反应平衡时间。由图 4(b)可知, $^{125}\text{I}^-$ 在膨润土上的吸附百分数随膨润土量的增加而增大。当固液比高于 20 g/L 时, $^{125}\text{I}^-$ 在膨润土上的吸附百分数基本保持稳定。考虑 $^{125}\text{I}^-$ 较难被膨润土吸附,为控制实验中的测量误差,后续批式吸附实验均采用固液比为 40 g/L。

(2) pH 值、离子强度对吸附的影响

不同 pH 条件下, $^{125}\text{I}^-$ 在膨润土上的吸附示于图 5。由图 5 可知:当 $\text{pH} = 1.0$ 时, $^{125}\text{I}^-$ 开始在膨润土上发生显著吸附;随着 pH 增大,吸附分配系数逐渐增大,并在 $\text{pH} = 2.0$ 附近达到最大值,

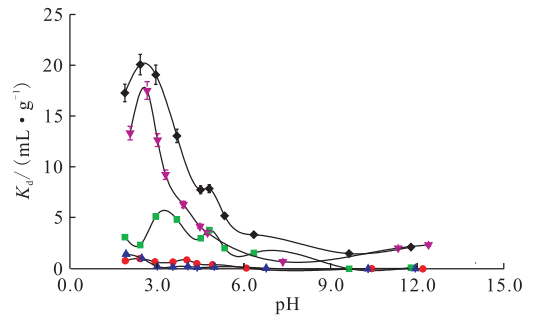


$c(I^-) = 2.1 \times 10^{-11} \text{ mol/L}, I = 0.1 \text{ mol/L NaClO}_4, \text{pH} = 4.0 \pm 0.2, T = (295 \pm 2) \text{ K}$

图4 不同接触时间(a)和固液比(b)对¹²⁵I⁻在高庙子膨润土上吸附的影响

Fig. 4 Adsorption of ¹²⁵I⁻ on Gaomiaozi bentonite as a function of time(a) and solid-to-liquid ratio(b)

约为92 mL/g;随着 pH 继续增大,吸附分配系数迅速减小。为深入探讨这一现象,对高庙子膨润土中的单一矿物进行了表征并设计相应的批次吸附实验,结果示于图 6。由图 6 可知,蒙脱石是¹²⁵I⁻在高庙子膨润土上发生吸附的主要贡献者,其余单矿的吸附作用均可忽略。根据单一矿物在高庙子膨润土中所占比例(蒙脱石 50%,石英 28%,钠长石 13%,钾长石 9%),对单一矿物吸附曲线进行按照单一矿物所占比例加权得到模拟膨润土的吸附曲线,示于图 7。从图 7 可以看出,模拟吸附曲线与实测吸附曲线具有相同的变化趋势,但模拟吸附曲线的吸附分配系数小于实际吸附曲线的值。经 XRD 半定量测定,尽管高庙子膨润土中蒙脱石质量分数为 50%,蒙脱石单矿中蒙脱石质量分数为 75%,但不同产地矿床之间的蒙脱石在层状结构和位点数量之间会存在一定差异,在吸附质 I⁻ 浓度极低(10^{-10} mol/L)条件下,蒙脱石结构差异导致吸附容量差异的可能性是存在的;利用 XRF 表征膨润土的元素组成时,检出限约为 10 μg/g,体系中若含有 Hg、Ag 等元素,会因含量

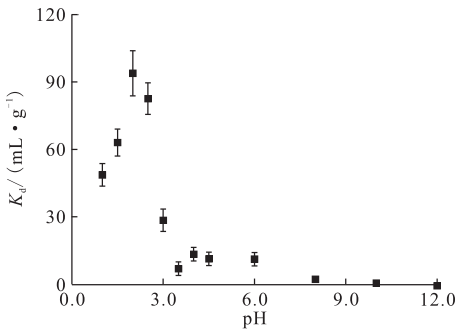


$c(I^-) = 2.1 \times 10^{-11} \text{ mol/L}, m/V = 40 \text{ g/L}, I = 0.10 \text{ mol/L NaClO}_4, T = (295 \pm 2) \text{ K}$

■——石英, ●——钠长石, ▲——钾长石, ▼——蒙脱石, ◆——拟合曲线

图6 pH对¹²⁵I⁻在石英、钾长石、钠长石和蒙脱石上吸附的影响

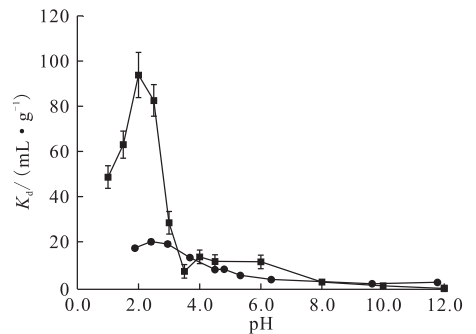
Fig. 6 Adsorption of ¹²⁵I⁻ on quartz, potassium feldspar, albite and montmorillonite as a function of pH



$c(I^-) = 2.1 \times 10^{-11} \text{ mol/L}, m/V = 40 \text{ g/L}, I = 0.10 \text{ mol/L NaClO}_4, T = (295 \pm 2) \text{ K}$

图5 pH对¹²⁵I⁻在高庙子膨润土上吸附的影响

Fig. 5 Adsorption of ¹²⁵I⁻ on Gaomiaozi bentonite as a function of pH



$c(I^-) = 2.1 \times 10^{-11} \text{ mol/L}, m/V = 40 \text{ g/L}, I = 0.10 \text{ mol/L NaClO}_4, T = (295 \pm 2) \text{ K}$

■——实际吸附曲线, ●——拟合吸附曲线

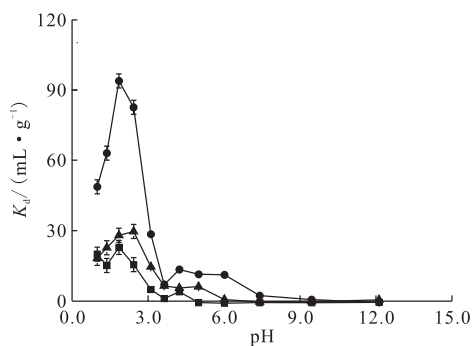
图7 ¹²⁵I⁻在高庙子膨润土单矿拟合膨润土上的吸附曲线

Fig. 7 Adsorption of ¹²⁵I⁻ on Gaomiaozi bentonite and fused bentonite by single mineral as a function of pH

低而无法检出,此类微量元素可能会与碘负离子生成沉淀,如 $\text{HgI}_2 (K_{\text{SP}} = 3.2 \times 10^{-29})$ 、 $\text{AgI} (K_{\text{SP}} = 1.5 \times 10^{-16})$ 等,生成的沉淀会造成碘在膨润土上

的 K_d 值偏高。汞矿通常伴生在铅锌矿床、锑汞矿床等矿床中, 内蒙古高庙子膨润土矿伴生矿中含有低浓度的汞的可能性也不能排除, 本课题组正在对此进行研究。

不同离子强度条件下 $^{125}\text{I}^-$ 在膨润土上的吸附示于图 8。从图 8 可以看出, 不同背景电解质浓度条件下, $^{125}\text{I}^-$ 在膨润土上的吸附分配系数关系为 $0.10 \text{ mol/L NaClO}_4 > 0.50 \text{ mol/L NaClO}_4 > 0.01 \text{ mol/L NaClO}_4$ 。利用本课题组自行编制的种态分析软件 CHEMSPEC 计算了碘在 NaClO_4 溶液中的种态分布^[23-24], 结果示于图 9。由图 9 可知, 溶液中的碘主要以带负电的 I^- 形式存在。作为非特异性阴离子, $^{125}\text{I}^-$ 在膨润土上的吸附以静电吸引为主, 并依赖于蒙脱石片层结构中边缘位点的正电荷密度。因此 pH 和离子强度共同作用影响蒙脱石片层结构和边缘位点电荷密度, 进而影响 $^{125}\text{I}^-$ 在膨润土上的吸附。

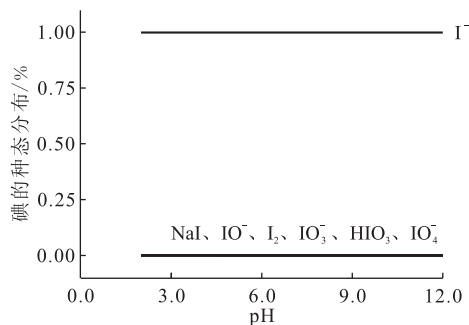


$c(\text{I}^-) = 2.1 \times 10^{-11} \text{ mol/L}, m/V = 40 \text{ g/L}, T = (295 \pm 2) \text{ K}$
 ■ — 0.01 mol/L NaClO_4 , ● — 0.10 mol/L NaClO_4 ,
 ▲ — 0.50 mol/L NaClO_4

图 8 离子强度对 $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上吸附的影响
 Fig. 8 Adsorption of $^{125}\text{I}^-$ on Gaomiaozi bentonite as a function of ion strength

(3) 温度和 $^{125}\text{I}^-$ 浓度对吸附的影响

吸附等温线用于描述某一温度条件下的平衡状态的吸附剂在固液两相间的分布, 是建立吸附模型必要的依据之一。Langmuir 吸附模型用于描述单层吸附, 而 Freundlich 吸附模型考虑了吸附自由能和吸附分数之间的关系, 用于描述相互作用后吸附剂表面的不均匀性, 为经验模型。298、313、328 K 下, 分别用 Langmuir 和 Freundlich 模型对初始浓度为 8.3×10^{-14} 、 8.3×10^{-12} 、 4.2×10^{-13} 、 4.2×10^{-12} 、 8.4×10^{-11} 、 1.0×10^{-10} 、 1.0×10^{-9} 、 1.0×10^{-8} 、 1.0×10^{-7} 、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$



$c(\text{I}^-) = 10^{-11} \text{ mol/L}, T = (295 \pm 2) \text{ K}$

图 9 I 在 0.10 mol/L NaClO_4 溶液中的种态分布
 Fig. 9 Speciation of I in 0.10 mol/L NaClO_4

的 $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的吸附结果进行拟合, 结果示于图 10。由图 10 可知, 与 Langmuir 吸附模型相比, Freundlich 吸附模型更适合描述 $^{125}\text{I}^-$ 在膨润土表面的吸附, 温度对 $^{125}\text{I}^-$ 在膨润土上吸附的影响并不显著。

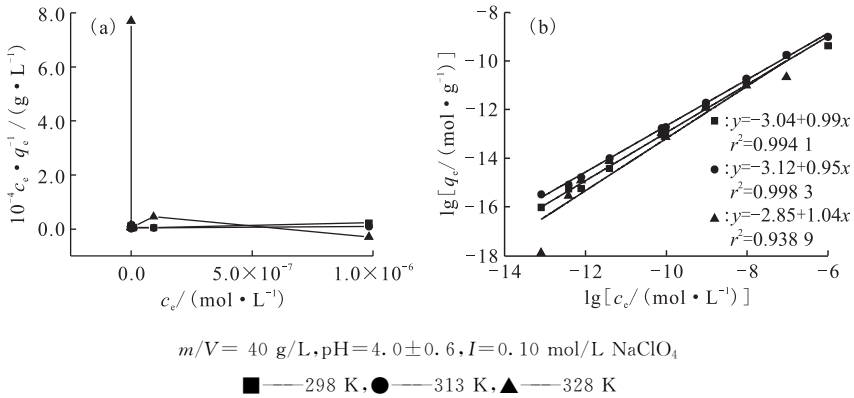
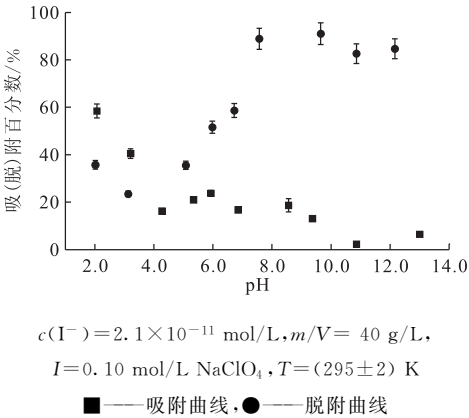
(4) 脱附实验

不同 pH 条件下, $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的吸、脱附曲线示于图 11。从图 11 可以看出, 不同 pH 条件下, $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的吸附和解吸趋势基本相同, 即随着 pH 增大, $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的吸附逐渐减弱, 脱附逐渐增强, 吸附可逆度逐渐增大。结果表明, $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的吸附主要是基于静电作用的物理吸附。

2.3 吸附机理的探讨

(1) 吸附位点

作为一种粘土矿物, 蒙脱石由硅氧四面体和铝氧八面体构成, 其表面酸碱性质是影响吸附的主要因素, 因而是构建吸附模型的基础。膨润土和蒙脱石表面位点的酸碱性质和位点容量可通过拟合滴定曲线获得(图 3)。蒙脱石存在两种反应位点, 层间面位点和边缘位点, 其中层间面位点上的电荷来自于基面上同晶取代产生的永久性负电荷, 边缘位点上的电荷则来自于边缘结构中 Al-OH 和 Si-OH 的质子化和去质子化过程中产生的电荷。这种结构特点导致蒙脱石产生三种不同的层状排列: 面对面排列、边对边排列和边对面排列, 不同的排列方式对其表面酸碱性质的影响不同。有研究指出, 仅在 $\text{pH} < 7$ 的条件下, 边缘处的一OH 位点可以质子化而产生正电荷, 随着溶液的 pH 增加, 发生一OH 的去质子化, 导致边缘位点负电荷的积累。因此, 蒙脱石的片状电荷异质性仅在酸性条件下存在^[19]。

图 10 利用 Langmuir(a)和 Freundlich(b)模型拟合的 $^{125}\text{I}^-$ 的吸附等温线Fig. 10 Sorption isotherms of $^{125}\text{I}^-$ on Gaomiaozi bentonite fitted by Langmuir(a) and Freundlich(b) model图 11 不同 pH 条件下 $^{125}\text{I}^-$ 的吸、脱附曲线Fig. 11 Sorption and desorption of $^{125}\text{I}^-$ on Gaomiaozi bentonite as a function of pH

蒙脱石悬浮液的酸碱性质受 pH 和离子强度共同影响。在惰性电解质溶液(如 NaClO_4 溶液)中,除了自溶解产物外,蒙脱石的特性由高度不对称粘土片层周围的局部静电场决定。van Olphen^[25]提出:浓缩蒙脱石水溶液产生的凝胶结构可以理解为其带正电荷的边缘与带负电荷的层间表面有缔合趋势,导致蒙脱石胶束趋向于形成网络状结构。And 等^[26]在研究蒙脱石的宏观溶胀性质时,在 van Olphen 研究的基础上提出了更加详细的蒙脱石粒子的排列模式。认为蒙脱石粒子的聚集状态受 pH 和离子强度共同影响,在高盐浓度(1 mol/L NaCl)和中性 pH 条件下,蒙脱石片层被紧密压缩并形成面面结构,且边缘位点不带电荷。在 1 mol/L NaCl 背景电解质溶液中,当 pH 下降至 2.0 时,由于边缘的正电荷增加,带正电荷的边缘位点和带永久性负电荷的表面位点之间因静电作用而趋向于结合,但溶液体系的高离子强

度会强烈抑制这种相互作用。保持 pH 条件不变,降低溶液体系的离子强度时,边缘电荷和表面电荷之间的吸引力增大,蒙脱石颗粒之间的斥力也增大,蒙脱石的结构变得松散。

(2) 吸附机理

基于粘土的表面络合吸附模型和溶液体系中蒙脱石粒子的排列模式,结合实验数据提出了蒙脱石颗粒在水相溶液中新的排列模型,示于图 12。在中性 pH 的超纯水溶液中,由于缺乏电解质离子,蒙脱石的聚集体排列分散而无序(图 12(a))。随离子强度增加,蒙脱石聚集体逐渐被溶液体系中电解质离子形成的电场压缩成面面结构(图 12(d))。pH 不变,离子强度越大,蒙脱石聚集体的压缩越严重,压缩的结果导致更多的边缘位点被隐藏(图 12(f))。随着酸浓度的增加,边缘位点的 Al-OH 质子化,同时引入的水合质子使蒙脱石在一定程度上膨胀。离子强度较大时,蒙脱石聚集体的结构不发生改变,但是随着离子强度的降低,带正电荷的边缘结构和带永久性负电荷的基面因为静电作用而相互吸引,这种面面结构的形成使得用于吸附 $^{125}\text{I}^-$ 的带正电荷边缘位点减少(图 12(c))。pH=2.0 时,在 0.10 mol/L NaClO_4 条件下存在一种中间态,在该条件下,溶液中的电解质离子能够形成稳定的电场,使蒙脱石聚集体能够规则排列并阻止其形成面面结构。该条件下蒙脱石聚集体质子化的边缘位点能够大量暴露出来并对 $^{125}\text{I}^-$ 具有最大的吸附能力。随着酸浓度进一步增大(pH<2.0),溶液体系离子强度也增大并进一步压缩蒙脱石聚集体形成面面结构或面面结构,部分质子化的边缘位点被隐藏起来。

该模型能够解释不同 pH 和离子强度条件下 $^{125}\text{I}^-$ 在膨润土上的吸附曲线。作为非特异性吸附

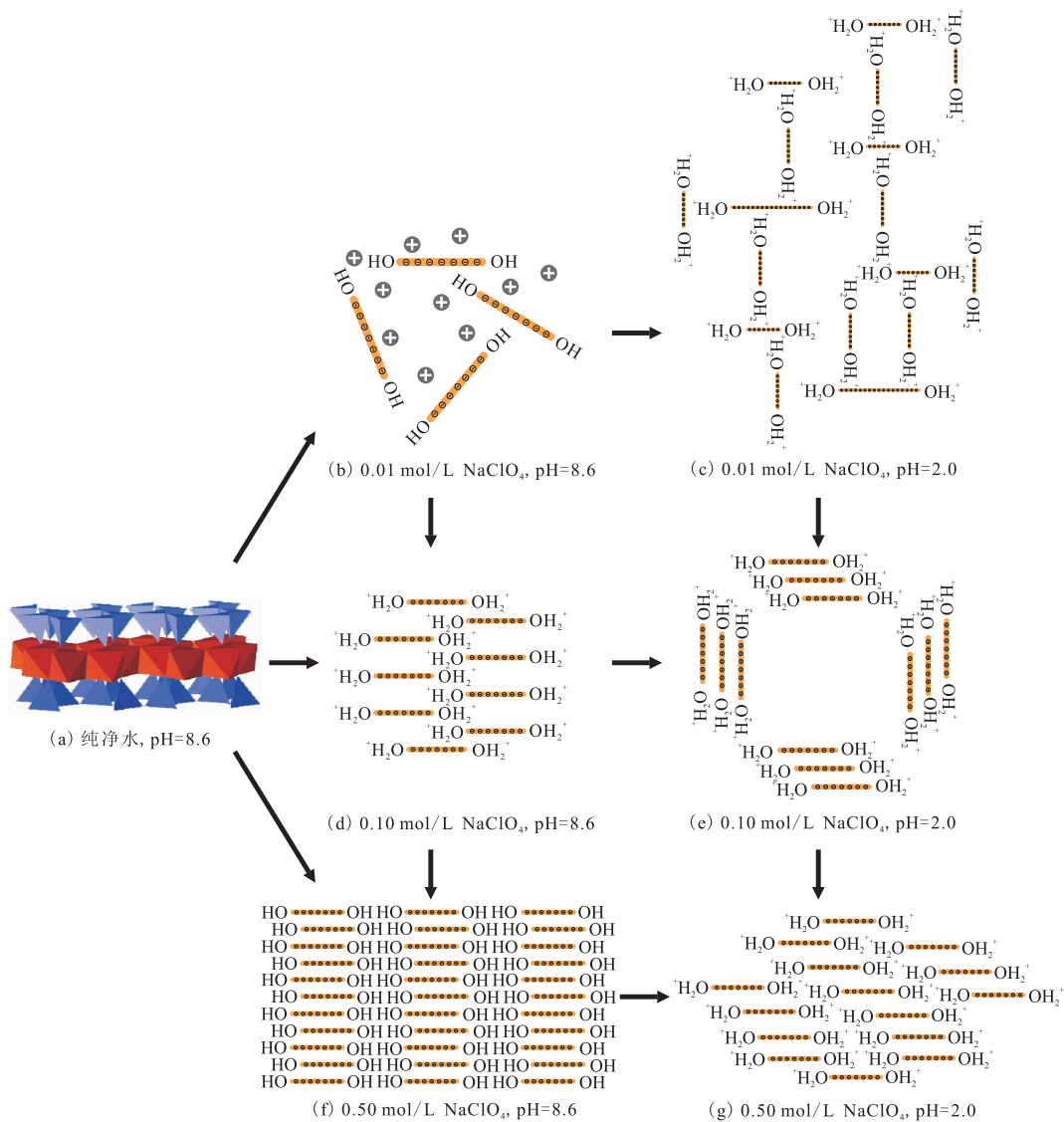


图 12 不同 pH 和离子强度条件下的蒙脱石层状结构排列模型

Fig. 12 Model of montmorillonite layered structure under different pH and ionic strength conditions

的阴离子, $^{125}\text{I}^-$ 难以与膨润土表面的羟基发生作用。中性和碱性条件下, 膨润土边缘位点的 Al-OH 去质子化, 产生负电荷并排斥 $^{125}\text{I}^-$, 因而几乎不产生吸附。酸性条件下, 膨润土边缘处的 Al-OH 位点质子化产生正电荷, $^{125}\text{I}^-$ 通过静电作用吸附在膨润土表面。随 pH 减小, 溶液体系的酸浓度和离子强度均增大, 影响蒙脱石的排列方式并导致带有正电荷的边缘位点隐藏, $^{125}\text{I}^-$ 在蒙脱石上的吸附减小。离子强度的改变同样通过改变蒙脱石排列方式影响 $^{125}\text{I}^-$ 的吸附行为。

3 结论

采用 ESEM、XRD、XRF、BET 和电位滴定对高庙子膨润土进行表征, 通过批式吸附实验研究了接

触时间、固液比、pH、离子强度和温度等因素对 $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上吸附的影响。随着固液比增大(10~90 g/L), $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的 K_d 值逐渐增大, 证实了碘在膨润土上的吸附是依赖静电吸引的物理吸附过程; $^{125}\text{I}^-$ 的吸附受 pH 影响显著, 在 $\text{pH}=2.0$ 时, 有最大吸附分配系数。在 0.10 mol/L NaClO_4 背景电解质、固液比为 40 g/L、 $T=(295\pm 2)\text{K}$ 条件下, pH 在 6.0~9.0 内, K_d 值为 2.24~11.15 mL/g; 离子强度对 $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的吸附有显著影响, 0.10 mol/L NaClO_4 背景电解质条件下具有最大的吸附分配系数, 背景电解质浓度增大和降低均导致 K_d 值减小; 温度对 $^{125}\text{I}^-$ 在高庙子膨润土上的吸附无显著影响, 与 Langmuir 吸附模型相比, Freundlich 吸附模

型更适合描述¹²⁵I⁻在膨润土表面的吸附。讨论了不同pH和离子强度条件下,蒙脱石层状结构的不同排列方式,认为质子化的边缘位点数量是决定膨润土对非特异性阴离子吸附容量的关键影响因素。

参考文献:

- [1] Wen Z J. Selection and basic properties of the buffer material for high-level radioactive waste repository in China[J]. ACTA Geologica Sinica, 2008, 82(5): 1050-1055.
- [2] Cho W J, Lee J O, Kang C H. Influence of temperature elevation on the sealing performance of a potential buffer material for a high-level radioactive waste repository[J]. Ann Nucl Energy, 2000, 27(14): 1271-1284.
- [3] Pusch R. Geological storage of highly radioactive waste[M]. Berlin: Springer, 2010.
- [4] Pusch R. Use of bentonite for isolation of radioactive waste products[J]. Clay Minerals, 1992, 27(3): 353-361.
- [5] Staff A. Highly compacted sodium bentonite for isolating rock-deposited radioactive waste products[J]. Nucl Technol(United States), 1979, 45(2): 153-157.
- [6] Edwards R R. Iodine-129: its occurrence in nature and its utility as a tracer[J]. Science See Saiensu, 1962, 137(3533): 851-853.
- [7] Oscarson D W, Hume H B, Awatsky N G, et al. Diffusion of iodide in compacted bentonite[J]. Soil Sci Soc Am J, 1992, 56(5): 1400-1406.
- [8] Hu Q, Zhao P, Moran J E, et al. Sorption and transport of iodine species in sediments from the Savannah river and Hanford sites[J]. J Contaminant Hydrology, 2005, 78(3): 185-205.
- [9] Bazer-Bachi F, Tevissen E, Descostes M, et al. Characterization of iodide retention on Callovo-Oxfordian argillites and its influence on iodide migration[J]. Physics & Chemistry of the Earth Parts A/b/c, 2006, 31(10-14): 517-522.
- [10] Gurumoorthy C, Singh D N. Diffusion of iodide, cesium and strontium in charnockite rock mass[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2005, 262(3): 639-644.
- [11] Yu J W, Neretnieks I. Diffusion and sorption properties of radionuclides in compacted bentonite, SKB technical reports 97-12[R]. Sweden: SKB, 1997.
- [12] Ishidera T, Miyamoto S, Sato H. Effect of sodium nitrate on the diffusion of Cl⁻ and I⁻ in compacted bentonite[J]. J Nucl Sci Technol, 2008, 45(7): 610-616.
- [13] Sato H, Ashida T, Kohara Y, et al. Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite[J]. J Nucl Sci Technol, 2008, 29(9): 873-882.
- [14] Eriksen T E, Jansson M. Diffusion of I, Cs⁻, and Sr²⁻ in compacted bentonite-anion exclusion and surface diffusion[J]. Chem Sci, 1996, 556.
- [15] Wu T, Li J Y, Dai W, et al. Effect of dry density on (125)I diffusion in GMZ bentonite[J]. Science China Chemistry, 2012, 55(9): 1760-1764.
- [16] Tian W, Li C, Liu X, et al. The effect of ionic strength on the diffusion of ¹²⁵I in Gaomiaozhi bentonite[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 295(2): 1423-1430.
- [17] Liu Y, van Gunten H R. Migration chemistry and behaviour of iodine relevant to geological disposal of radioactive wastes, PSI-Bericht Nr[R]. Switzerland: Wurenlingen, 1988.
- [18] Tertre E, Castet S, Berger G, et al. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: experimental and modeling study[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2006, 70(18): 4579-4599.
- [19] Tombácz E, Szekeres M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes[J]. Appl Clay Sci, 2004, 27(1): 75-94.
- [20] Kraepiel A M L, Keller K, Morel F M M. On the acid-base chemistry of permanently charged minerals[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(19): 2829-2838.
- [21] Aml K, Keller K, Fmm M. A model for metal adsorption on montmorillonite[J]. J Colloid Interf Sci, 1999, 210: 43-54.
- [22] Secor R B, Radke C J. Spillover of the diffuse double layer on montmorillonite particles[J]. J Colloid Interf Sci, 1985, 103(1): 237-244.
- [23] Wang X Y, Chen T, Liu C L. Chemical speciation code CHEMSPEC and its applications[J]. Science China Chemistry, 2009, 52(11): 2020.
- [24] 王祥云,陈涛,刘春立.化学形态分析软件 CHEMSPEC 及其应用[J].中国科学:化学,2009,39(11): 1551-1562.
- [25] van Olphen H J. Internal mutual flocculation in clay suspensions[J]. J Colloid Sci, 1964, 19: 313-322.
- [26] And K K M, Fogler H S. Effect of pH and layer charge on formation damage in porous media containing swelling clays[J]. Langmuir, 1997, 13(10): 2863-2872.