

VPLYV pH NA Sr-ADSORPCIU NA BENTONITE LIESKOVEC



Michal Galamboš

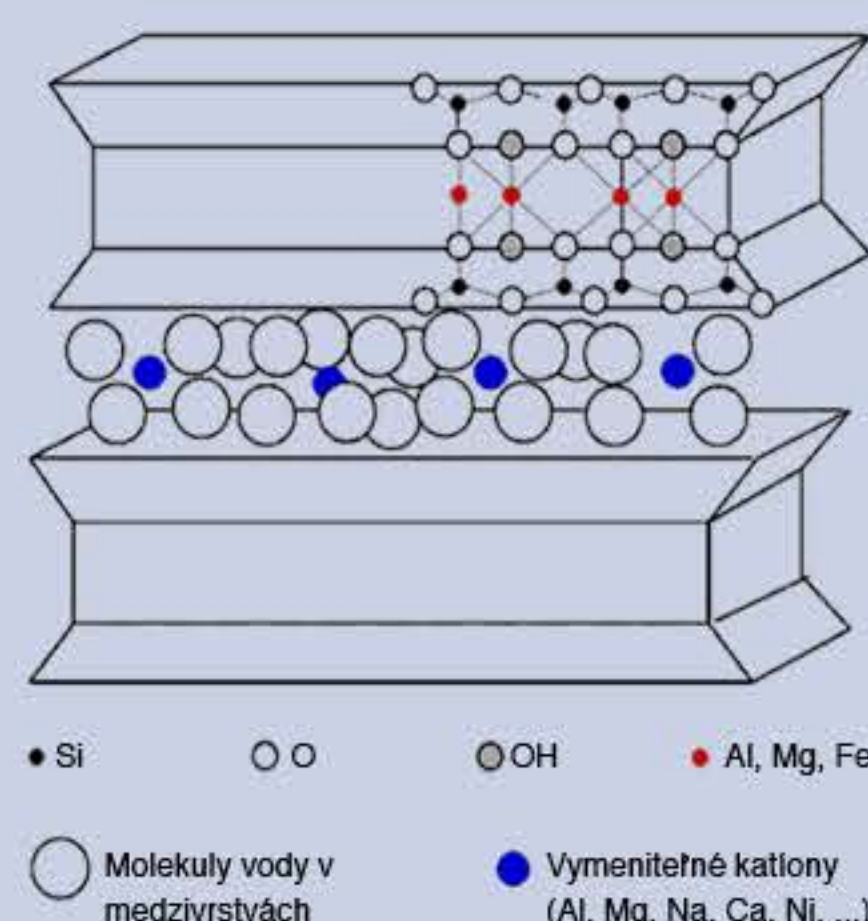
Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie

Bratislava, Slovenská republika

galambos@fns.uniba.sk

Bentonity predstavujú významnú skupinu prírodných nanomateriálov zložených prevažne z mikrokryštalických častíc minerálu zo skupiny dioktaedrických smektitov - montmorillonitu [1, 2]. Významné vlastnosti bentonitov ako nízka priepustnosť, vysoká napučivacia schopnosť a schopnosť adsorpcie iónov dlhožijúcich produktov štiepenia U-235 ich predurčujú použiť ako tesniace bariéry v multibariérovom systéme pri konštrukcii hlbinného geologického úložiska pre vyhoreté jadrové palivo a vysoko aktívne odpady [3, 4]. Štúdium a zhodnotenie sorpčných parametrov bentonitu ako aj vplyvu rôznych faktorov na sorpčné procesy je neodmysliteľným krokom pre vypracovanie migračného modelu rádionuklidov stroncia pre dané úložisko.

V sorpčných experimentoch sa použili vzorky bentonitu zo slovenského ložiska Lieskovec. Z pohľadu kryštalochemickej charakteristiky štruktúry samotnej hlavnej ilovej zložky, možno ložisko zaradiť do Fe montmorillonitovej skupiny, kde smektit je identifikovaný ako montmorillonit a jeho oktaedrická štruktúra je tvorená hlavne prvkami železa. K dispozícii boli frakcie s rôznymi zrnitosťami.



Adsorpcia Sr na vzorkách bentonitov sa študovala prostredníctvom rádioizotopovej indikácie, použitím rádioizotopu stroncia (^{85}Sr , energia γ -žiarenia 0,514 MeV), v statickom usporiadaní experimentu, za aeróbných podmienok. Sorpčné experimenty sa uskutočňovali v koncentračnom rozsahu $1 \cdot 10^{-3}$ mol \cdot dm $^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ mol \cdot dm $^{-3}$.

Distribučné pomery (K_d) sa určovali v závislosti od doby kontaktu, koncentrácie sorbentu a sorbatu a zmeny pH prostredia v roztokoch. Z nameraných a vypočítaných hodnôt sa modelovali Langmuirrove izotermy. Parametre sorpcie sa určovali po premiešaní 0,05 g sorbentu s 5 ml vodnej fázy. Po adsorpcii a následnej centrifugácii sa odobral 1 ml zo supernatantu na meranie aktivity.

Sorpčné vlastnosti sa vyjadrili prostredníctvom vzťahov

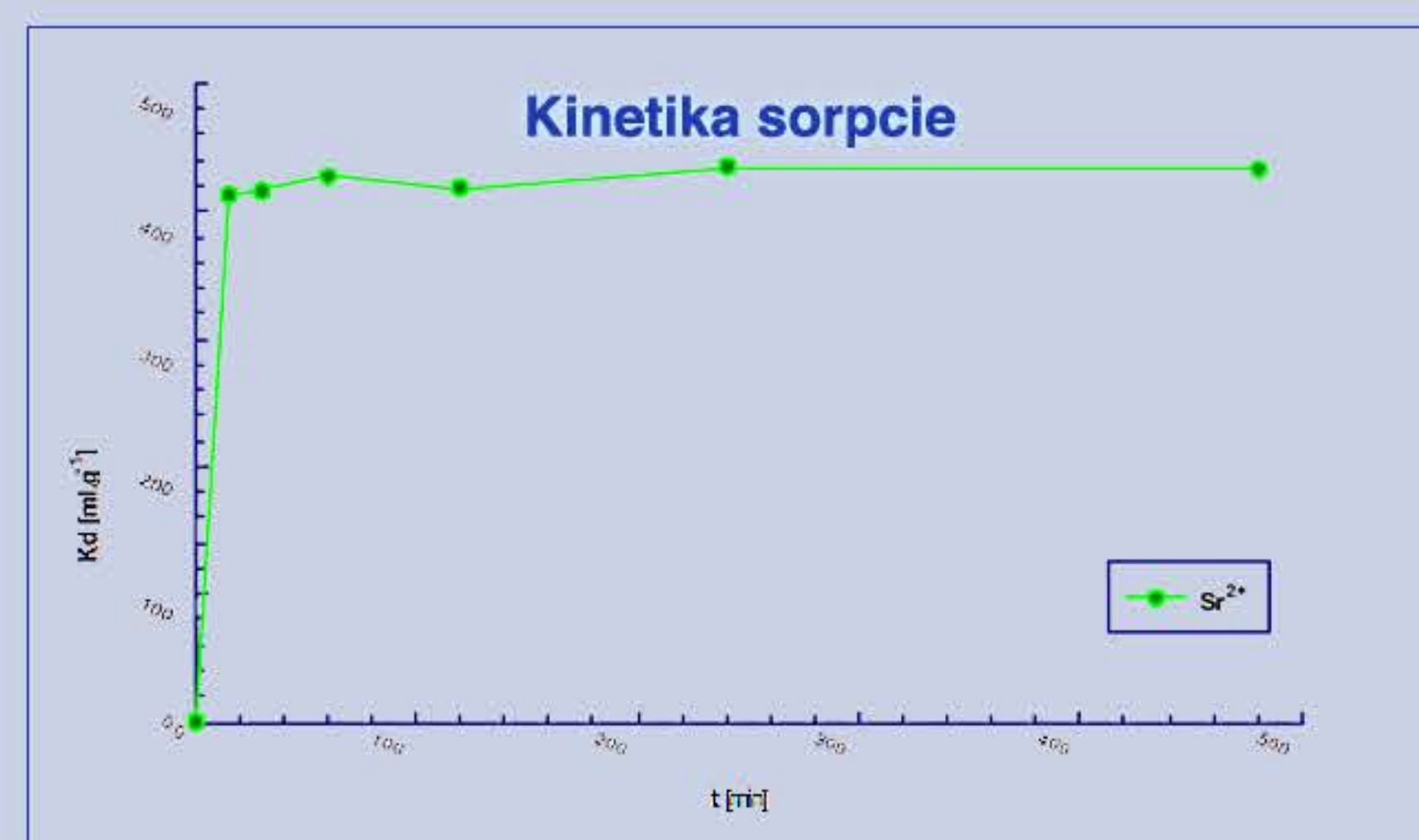
Nasorbované množstvo Γ

$$\Gamma = K_d \cdot c_{eq}; \quad [mmol \cdot g^{-1}] \quad c_{eq} = \frac{a \cdot c_0}{a_0}; \quad [mol \cdot dm^{-3}]$$

Distribučný pomer K_d

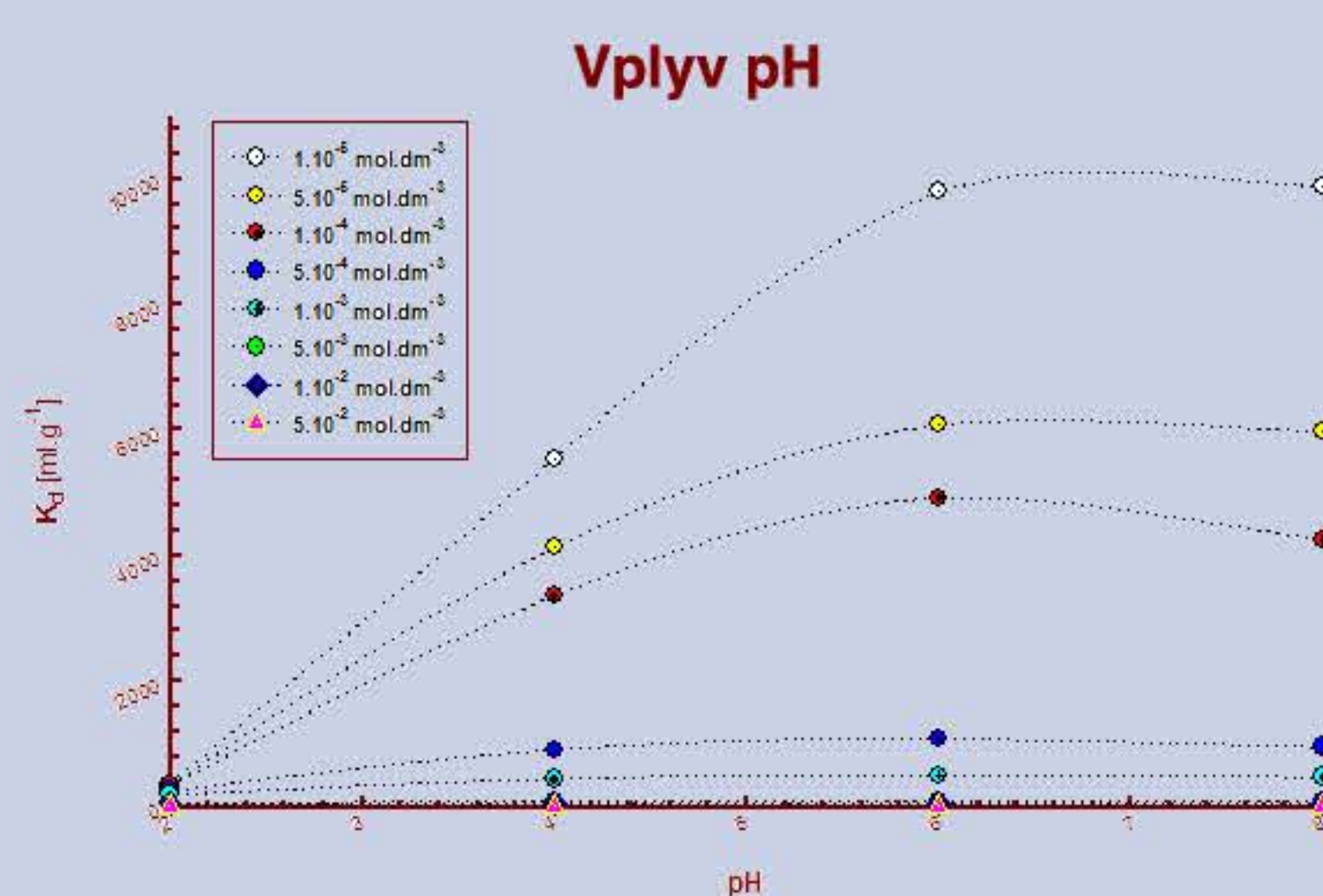
$$K_d = \frac{c_0 - c_{eq}}{c_{eq}} \cdot \frac{V}{m} = \frac{a_0 - a}{a} \cdot \frac{V}{m}; \quad [ml \cdot g^{-1}]$$

c_0 - počiatočná koncentrácia [mol \cdot dm $^{-3}$], c_{eq} - rovnovážna koncentrácia [mol \cdot dm $^{-3}$], V - objem roztoku [ml], m - hmotnosť použitého sorbentu [g], a_0 - počiatočná objemová aktivita [ml \cdot s $^{-1}$], a - rovnovážna objemová aktivita roztoku [ml \cdot s $^{-1}$].

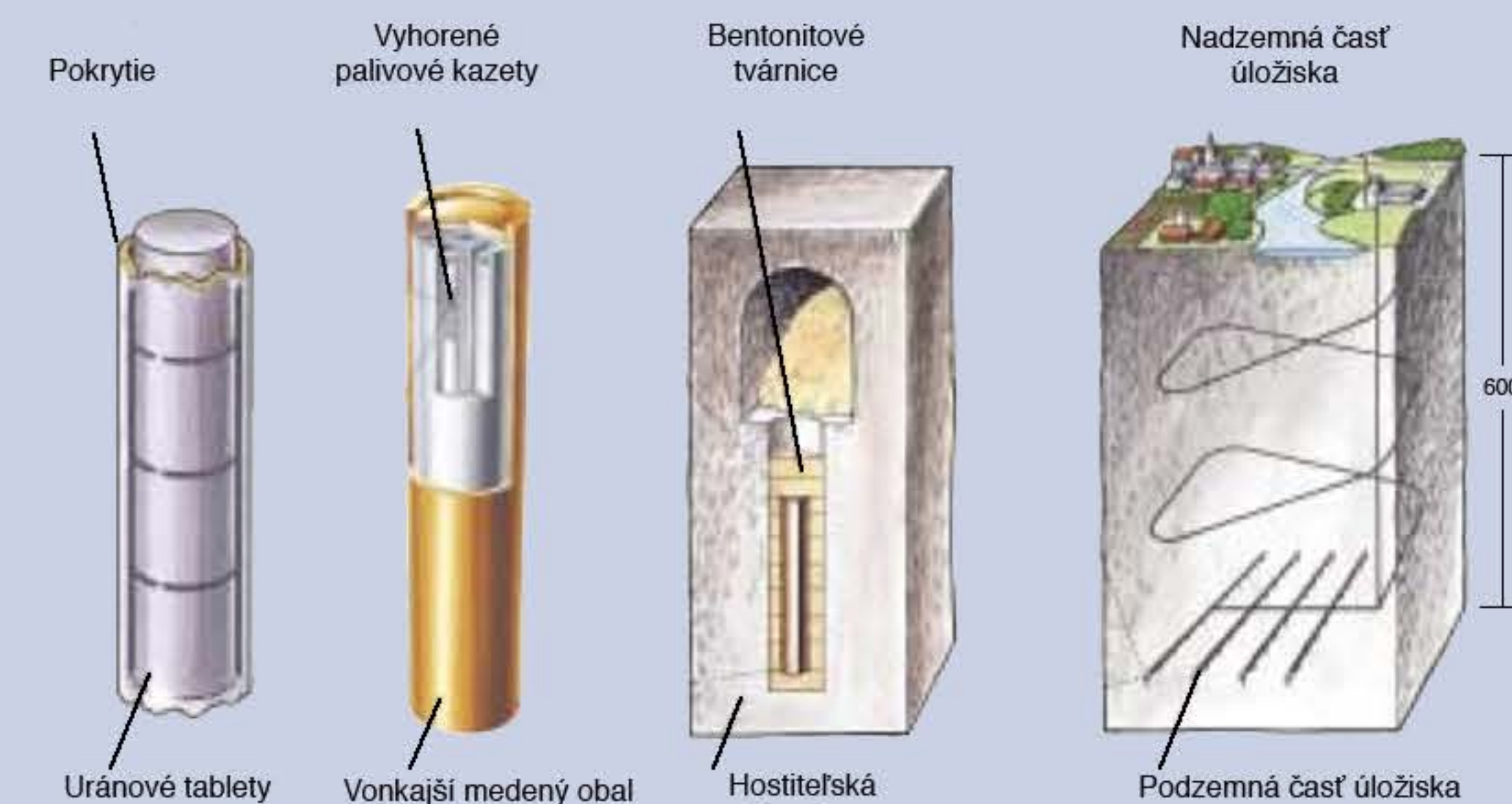


Pri zisťovaní kinetiky sorpcie sa ako kvapalná fáza použil roztok Sr s koncentráciou strontnatých katiónov $c(\text{Sr}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}$ mol \cdot dm $^{-3}$. Sorpčný proces bol rýchly, rovnováha sa dosiahla do 1 minúty od začiatku styku tuhej a kvapalnej fázy. Pre sorpčné experimenty bola vybraná doba premiešavania 2 hodiny.

Vplyv meniacej sa hodnoty pH na sorpciu stroncia na bentonite sa študoval v rozmedzí hodnôt pH 2 až 8 za rôznych pomerov pevnej a kvapalnej fázy a koncentrácie bivalentných katiónov Sr, prídavkom HCl alebo NH $_3$. Hranica v kyslej oblasti je daná predovšetkým skutočnosťou, že pri nižších hodnotách pH (< 3,5) dochádza k narušeniu vrstevnatej štruktúry bentonitu.



Hodnoty K_d stroncia stúpajú so zvyšujúcou sa hodnotou pH v roztoku, tiež so znižujúcou sa počiatočnou koncentráciou strontnatých katiónov v roztoku. Sorpcia stroncia na bentonite klesá v poradí: pH = 8 > pH = 6 > pH = 4 > pH = 2. Pri pH = 2 bolo možné pozorovať pokles hodnoty nasorbovaného množstva stroncia. V oblasti pH = 4 - 8 sú Γ približne porovnateľné, hodnota sa pohybuje okolo 0,44 mmol \cdot g $^{-1}$. Skutočnosť, že sorpcia Sr sa zvyšuje s rastúcim pH jasne naznačuje, že okrem iónovej výmeny prebiehajú pri vyššom pH tiež komplexotvorné reakcie s povrchovými skupinami bentonitu.



Koncepcia hlbinného geologického úložiska (Švédsko)

V sorpčných experimentoch sa ako základný sorpčný mechanizmus uplatňuje katiónová výmena. Sorpcia stroncia sa modelovala použitím Langmuirrovej izotermy. Vypočítané hodnoty sorpčnej kapacity z Langmuirrovej izotermy ($\Gamma_{lang} = 0,46$ mmol \cdot g $^{-1}$), sú porovnateľné s hodnotami nasorbovaného množstva ($\Gamma = 0,45$ mmol \cdot g $^{-1}$). Najvyššie hodnoty distribučného pomeru sa dosahovali pri adsorpcii bivalentných katiónov Sr $^{2+}$ na bentonite pri najnižších koncentráciách stroncia v roztoku.

Sorpčné experimenty uskutočnené pri rôznych hodnotách pH ukázali, že so stúpajúcou hodnotou pH v roztoku sa zvyšuje hodnota distribučných pomerov a percenta sorpcie, pričom hodnota približujúca sa k 99 % sa dosahuje pri pH = 8, čo potvrdzuje, že okrem základného sorpčného mechanizmu, ktorým je iónová výmena, prebiehajú pri vyšších hodnotách pH komplexotvorné reakcie s povrchovými skupinami bentonitu. Nárast hodnoty K_d možno pripísať „hydrolytickej“ adsorpcii, pretože dochádza k reakcii medzi Sr(OH) $^+$ a OH $^-$ skupinami a konkurencia iónu H $^+$ je potláčaná. Pri pH = 2 sa zistili nízke hodnoty distribučných pomerov a nasorbovaného množstva stroncia, čo možno pripísať výraznému konkurenčnému vplyvu vodíkových iónov a narušenej štruktúre bentonitu.

REFERENCIE

- [1] Khan, S. A.; Rehman, R. U.; Khan, M. A. Waste Manage. 1995 15(8), 641 - 650
- [2] Galamboš, M.; Kufčáková, J.; Rajec, P. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009 accepted
- [3] Khan S. A. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003 258(1), p. 3 - 6
- [4] Galamboš, M.; Kufčáková, J.; Rajec, P. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009 accepted