

Vplyv pH na sorpčné vlastnosti bentonitu Kopernica

Michal Galamboš, Veronika Paučová

*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovensko; galambos@fns.uniba.sk*

Úvod a formulácia cieľa

Bezpečné uloženie rádioaktívnych odpadov a vyhorelého jadrového paliva, je aktuálnym problémom súčasnosti. Momentálne najvýznamnejšou formou trvalého uloženia týchto odpadov je ich uloženie v hlbinných geologických formáciách, ktoré sú tvorené prírodnými a inžinierskymi bariérami slúžiacimi na izoláciu dlhožijúcich rádionuklidov od biosféry. V mnohých prípadoch sú základným komponentom týchto bariér íly, z ktorých bentonit je všeobecne označovaný ako najvhodnejší ílový materiál.

Bentonity, ktoré patria do skupiny dioktaedrických smektitov sú zložené prevažne z mikrokryštalických častíc minerálu montmorillonitu. Významné vlastnosti bentonitov ako nízka priepustnosť, vysoká napučiacca schopnosť a schopnosť adsorpcie iónov dlhožijúcich produktov štiepenia uránu, ich predurčujú použiť ako tesniace bariéry v multibariérovom systéme pri konštrukcii hlbinného geologického úložiska pre vyhorelé jadrové palivo a vysoko aktívne odpady [1, 2].

Rádioizotopy stroncia ^{85}Sr ($T_{1/2} \sim 64$ dní), ^{89}Sr ($T_{1/2} \sim 50$ dní) a ^{90}Sr ($T_{1/2} \sim 28$ rokov) predstavujú ekotoxicky významné rádionuklidy, ktoré sa vyznačujú vysokým výťažkom jadrovej štiepnej reakcie. Predpovedanie stupňa migrácie rádionuklidov je závislé od ich sorpčných charakteristík. Po úniku rádiostroncia do životného prostredia dochádza k jeho migrácii, sorbovaniu sa na prírodné matrice a tiež k začleneniu sa do potravného reťazca. Prítomnosť takýchto radiotoxických kovov v živých organizmoch môže vyvolávať rôzne somatické a genetické zmeny, a preto sledovaniu sorpcie rádioizotopov stroncia je venovaná značná pozornosť.

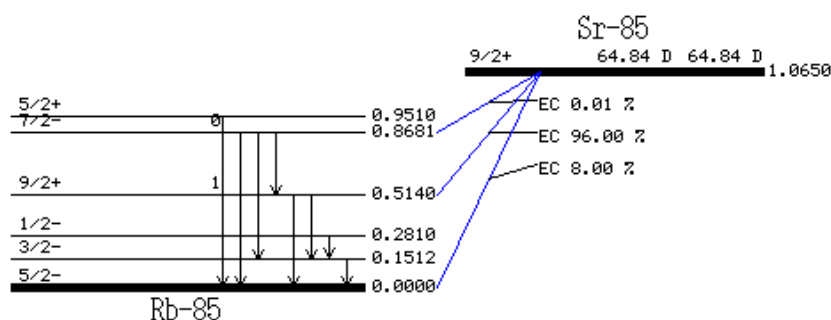
Štúdium a zhodnotenie sorpčných parametrov bentonitu je neodmysliteľným krokom pre vypracovanie migračného modelu rádionuklidov pre hlbinné geologické úložiská [3, 4, 5, 6, 7]. Pri príprave modelov lokalít potenciálne vhodných pre umiestnenie úložiska je potrebné posúdiť interakcie medzi hostiteľským prostredím a inžinierskymi bariérami, tiež možné zmeny hostiteľskej horniny a inžinierskych bariér vyvolané očakávanými geochemickými

procesmi, ako aj mineralogické zloženie geologických bariér [8]. Ďalej štúdium vplyvu rôznych faktorov na sorpčné procesy bentonitov [9, 10], napr. zmena pH a teploty prostredia [11, 12], radiačná stabilita [13], vplyv kompetitívnych iónov a organických ligandov [14, 15, 16] a ďalšie. Štúdium uvedených faktorov je preto významné pri budovaní úložísk rádioaktívnych odpadov a vyhoreného jadrového paliva, kde sa uplatňuje pôsobenie každého z nich.

Materiál a metódy

V sorpčných experimentoch sa použili vzorky bentonitu zo slovenského ložiska Kopernica. Ide o smektitický bentonit, ktorý vznikol ako produkt vulkanickej činnosti a následným pôsobením alteračných procesov. Z pohľadu kryštalochemickej charakteristiky štruktúry samotnej hlavnej ílovej zložky, možno ložisko zaradiť do Al-Mg montmorillonitovej skupiny, kde smektit je identifikovaný ako montmorillonit a jeho oktaedrická štruktúra je tvorená hlavne prvkami hliníka a horčíka. Sledovali sa technologické vzorky odobrané z vyššie uvedeného ložiska. K dispozícii boli frakcie s rôznymi zrnitosťami. Na experiment sa použili frakcie bentonitov získané suchým mletím pod 45 μm .

Sorpčia Sr na vzorkách bentonitov sa študovala prostredníctvom rádioizotopovej indikácie, použitím rádioizotopu stroncia ^{85}Sr s energiou γ -žiarenia 0,514 MeV, a to v statickom usporiadaní experimentu, za aeróbnych podmienok. Sorpčné experimenty sa uskutočňovali v koncentračnom rozsahu $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.



Obr. 1: Premenná schéma rádioizotopu stroncia-85

Parametre sorpcie sa určovali po premiešaní 0,05 g sorbentu s 5 ml vodnej fázy v plastových skúmavkách s vnútorným priemerom 14 mm a objemom 10 ml v laboratórnom extraktore za konštantnej rýchlosti premiešavania oboch fáz. Po uskutočnení adsorpcie a následnej centrifugácii ($t = 15 \text{ min}$, 3500 ot./min.) sa zo supernatantu odobral 1 ml na

meranie aktivity. Meranie rádioaktivity roztokov ^{85}Sr sa realizovalo γ -spektrometrom Modumatic s NaI (Tl) detektorom.

Výsledky a diskusia

Sorpčné vlastnosti bentonitu sa vyjadrili prostredníctvom vzťahov pre:

- **distribučný pomer**
$$K_d = \frac{a_0 - a}{a} \times \frac{V}{m}; [\text{ml.g}^{-1}] \quad [\text{A}]$$

- **nasorbované množstvo**
$$\Gamma = K_d \times c_{\text{eq}}; [\text{mmol.g}^{-1}] \quad [\text{B}]$$

- **percento sorpcie**
$$R = \frac{100 \times K_d}{K_d + \frac{V}{m}}; [\%] \quad [\text{C}]$$

- **rovnovážnu koncentráciu**
$$c_{\text{eq}} = \frac{c_0 \times a}{a_0}; [\text{mol.dm}^{-3}] \quad [\text{D}]$$

kde c_0 – počiatočná koncentrácia $[\text{mol.dm}^{-3}]$, c_{eq} – rovnovážna koncentrácia $[\text{mol.dm}^{-3}]$, V – objem roztoku $[\text{ml}]$, m – hmotnosť použitého sorbentu $[\text{g}]$, a_0 – počiatočná objemová aktivita $[\text{ml.s}^{-1}]$, a – rovnovážna objemová aktivita roztoku $[\text{ml.s}^{-1}]$, N_0 – počet impulzov nameraných pred sorpciou, N – počet impulzov nameraných po sorpcii.

Kinetika sorpcie stroncia

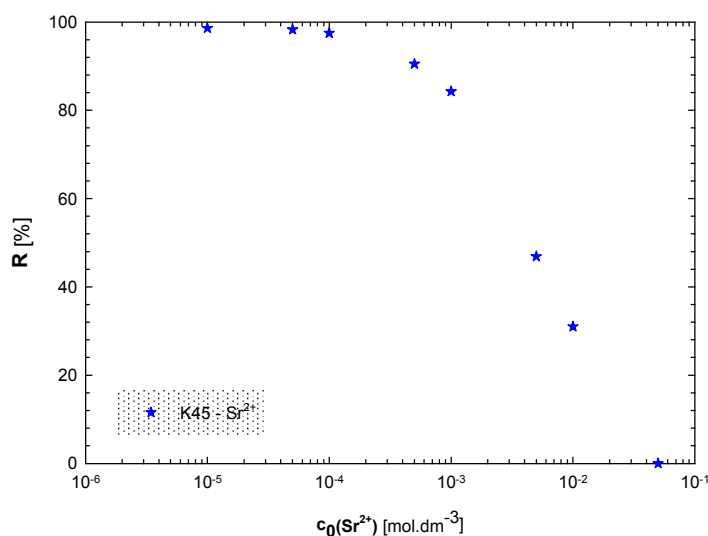
Pri zisťovaní kinetiky sorpcie sa ako kvapalná fáza použil roztok stroncia s koncentráciou strontnatých katiónov $c_{\text{Sr}^{2+}} = 1.10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$. Sorpčný proces bol rýchly. Rovnováha sa dosiahla do 1 minúty od začiatku styku tuhej a kvapalnej fázy. Porovnateľné hodnoty percenta sorpcie boli získané v časovom intervale 1 – 480 minút. Pre sorpčné experimenty sa vybrala doba premiešavania 2 hodiny.

Takmer „okamžitý“ záchyt iónov stroncia na bentonite môže byť vysvetlený adsorpciou a výmenou iónov na povrchu za ióny stroncia. Pri vyššej koncentrácii Sr^{2+} môže byť záchyt spôsobený vyzrážaním stroncia vo forme uhličitanu na povrchu bentonitu.

Sorpcia stroncia

V sorpčných experimentoch sa ako základný sorpčný mechanizmus uplatňuje katiónová výmena. Sorpcia stroncia sa modelovala použitím Langmuirevej izotermy. Vypočítané hodnoty sorpčnej kapacity z Langmuirevej izotermy, sú porovnateľné s hodnotami nasorbovaného množstva.

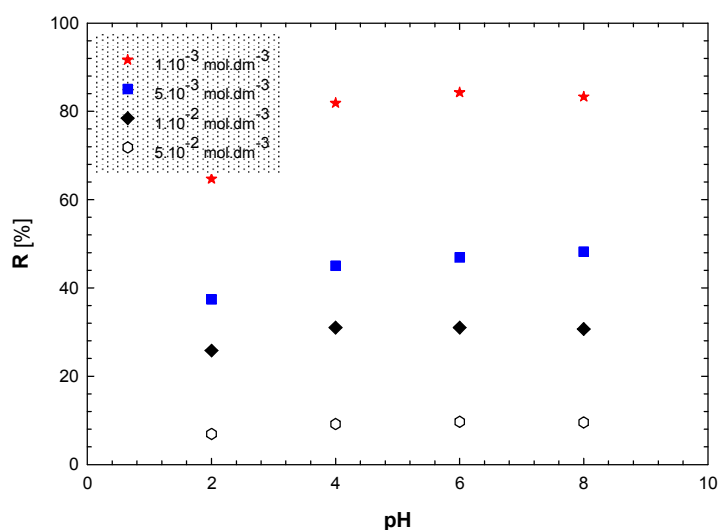
Najvyššie hodnoty percenta sorpcie (obr. 2) sa dosahovali pri adsorpcii bivalentných katiónov Sr^{2+} na vzorke K45 pri najnižších koncentráciách stroncia v roztoku.



Obr. 2: Sorpcia strontnatých katiónov na bentonite z ložiska Kopernica

Vplyv pH na sorpciu stroncia

Vplyv zmeny hodnoty pH na sorpciu stroncia na vzorke bentonitu K45 sa študoval v rozmedzí hodnôt pH 2 až 8, za rôznych pomerov pevnej a kvapalnej fázy a pri 6 rôznych koncentráciách bivalentných katiónov Sr. Zmena hodnoty pH prostredia sa uskutočňovala prídavkom HCl alebo NH_3 . Hranica v kyslej oblasti je daná predovšetkým skutočnosťou, že pri nižších hodnotách pH ($< 3,5$) dochádza k narúšaniu vrstevnatej štruktúry bentonitu.

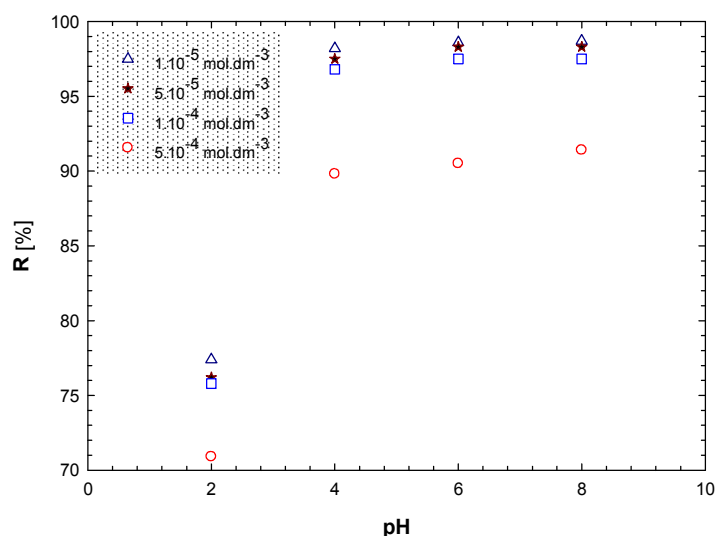


Obr. 3: Vplyv pH na sorpciu stroncia v koncentračnom intervale $1 \cdot 10^{-3}$ až $5 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³.

Z priebehu vynesenej závislosti na obr. 3 a 4 vyplýva, že najvyššie hodnoty percenta sorpcie sa dosahujú na bentonite Kopernica pri $\text{pH} = 8$. Sorpcia stroncia

na bentonite klesá v poradí: $\text{pH} = 8 > \text{pH} = 6 > \text{pH} = 4 > \text{pH} = 2$. Hodnoty percenta sorpcie stroncia stúpajú so zvyšujúcou sa hodnotou pH v roztoku, tiež so znižujúcou sa počiatočnou koncentráciou strontnatých katiónov v roztoku.

Pri $\text{pH} = 2$ bolo možné pozorovať pokles hodnoty nasorbovaného množstva stroncia. V oblasti $\text{pH} = 4 - 8$ sa získali porovnateľné hodnoty nasorbovaného množstva. Skutočnosť, že sorpcia Sr sa zvyšuje s rastúcim pH jasne naznačuje, že okrem iónovej výmeny dochádza pri vyššej hodnote pH ku komplexotvorným reakciám s povrchovými skupinami bentonitu.



Obr. 4: Vplyv pH na sorpciu stroncia v koncentračnom intervale 1.10^{-5} až 5.10^{-4} mol.dm⁻³.

Pre ílové minerály akými sú bentonity sú charakteristické dva typy „funkčných“ skupín, v literatúre označované ako „edge sites“ a „layer sites“. Na „edge sites“ (povrchové skupiny) v závislosti od hodnoty pH, prebieha v kyslej oblasti protonizácia za tvorby XOH^{2+} ($\text{X} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Si} \dots$). V alkalickej oblasti dochádza ku deprotonizácii za vzniku XO^- . K sorpcii, resp. desorpcii dochádza ako na protonizovanej, tak aj na deprotonizovanej forme s tým, že reakčný mechanizmus môže mať charakter komplexotvorný (hlavne XO^-) i výmenný (substitučný), záleží na type zložky, ktorá s danou skupinou interaguje. Všeobecne však reakcie prebiehajúce na „edge sites“ sa modelujú prostredníctvom povrchovo komplexotvorných modelov, lebo všetky reakcie ovplyvňuje veľkosť povrchového náboja a pri formulácii bilančných rovníc náboja je potrebné prihliadať na tieto reakcie. Pre „layer sites“, ktoré existujú vo vnútri, medzi vrstvami, vytvárajúcimi vrstevnatú štruktúru danej pevnej fázy, je charakteristický kationovo výmenný mechanizmus. Veľkosť náboja, na rozdiel od „edge sites“, nie je funkciou pH.

Záver

Sorpčné experimenty, ktoré sa uskutočňovali pri štyroch rôznych hodnotách pH = 2, 4, 6 a 8 ukázali, že pri stúpajúcom pH v roztoku dochádza ku zvyšovaniu hodnoty percenta sorpcie a distribučných pomerov. Hodnota približujúca sa k 99 % bola dosiahnutá pri sorpcii strontnatých katiónov na bentonitoch z ložiska Kopernica až pri pH = 8. Z uvedeného je možné vyvodiť záver, že okrem základného sorpčného mechanizmu, ktorým je iónová výmena, tu prebiehajú pri vyšších hodnotách pH komplexotvorné reakcie s povrchovými skupinami bentonitu. Nárast hodnoty R možno pripísať „hydrolytickej“ adsorpcii, pretože dochádza k reakcii medzi $\text{Sr}(\text{OH})^+$ a OH^- skupinami a konkurencia iónu H^+ je potláčaná. Pri pH = 2 sa v celom študovanom intervale koncentrácií pozorovali nízke hodnoty percenta sorpcie, distribučných pomerov a nasorbovaného množstva stroncia, čo možno pripísať výraznému konkurenčnému vplyvu vodíkových iónov a narušenej štruktúre bentonitu.

Zoznam použitej literatúry

- [1] Bors J., Dultz S., Riebe B. (2000): Appl. Clay Sci. 16(1–2), p. 1
- [2] Molera M., Eriksen T., Wold S. (2002): TRePro - Workshop of Coupled Transport Reaction Processes, Karlsruhe
- [3] Galamboš M., Kufčáková J., Rajec P. (2006): XXVIII. Dny radiačnej ochrany – Zborník rozšírených abstraktov, Luhačovice, s. 97
- [4] Khan S. A., Rehman R. U., Khan M. A. (1995): Waste Manage. 15(8), p. 641
- [5] Khan S. A. (2003): J. Radioanal. Nucl. Chem. 258(1), p. 3
- [6] Kufčáková J., Galamboš M., Rajec P. (2005): XXVII. Days of radiation protection – Zborník abstraktov, Liptovský Ján, s. 119
- [7] Konya J., Nagy N. M., Nemes Z. (2005): J. Colloid Interface Sci. 290(2), p. 350
- [8] Nemes Z., Nagy N. M., Komlosi A., et al. (2006): Appl. Clay Sci. 32(3–4), p. 172
- [9] Dyer A., Chow J. K. K., Umar I. M. (2000): J. Mater. Chem. 10(12), p. 2734
- [10] Missana T., García-Gutiérrez M., Alonso Ú. (2004): Appl. Clay Sci. 26, p. 137
- [11] Bascetin E., Atun G., et al. (2006): Appl. Radiat. Isot. 64(8), p. 957
- [12] Wang X. K., Chen Y. X., Wu Y. C. (2004): J. Radioanal. Nucl. Chem. 261(3), p. 497
- [13] Pushkareva R., Kalinichenko E., Lytovchenko A., et al. (2002), Appl. Clay Sci. 21(1-2), p. 117
- [14] Atun G., Kilislioglu A. (2003): J. Radioanal. Nucl. Chem. 258(3), p. 605
- [15] Solecki J., Michalik S. (2006): J. Radioanal. Nucl. Chem. 267(2), p. 271
- [16] Solecki J. (2006): J. Radioanal. Nucl. Chem. 268(2), p. 357