

# VPLYV pH NA Sr-ADSORPCIU NA BENTONITE LIESKOVEC



Michal Galamboš

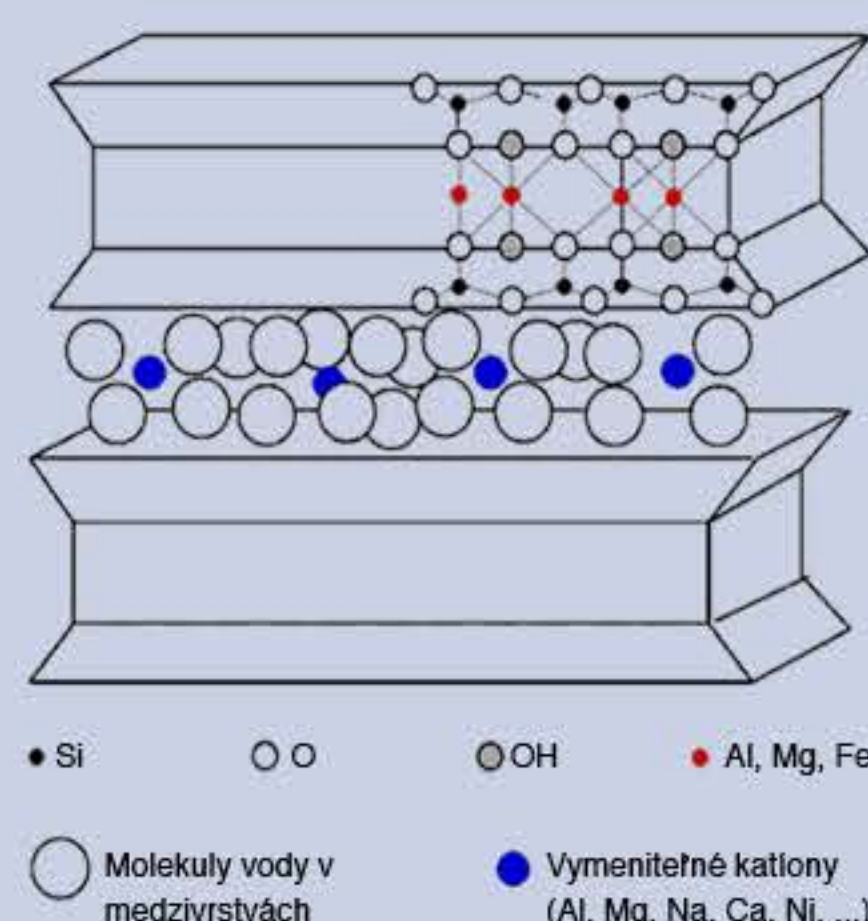
Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie

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 ( $^{85}\text{Sr}$ , energia  $\gamma$ -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 Langmuirove 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

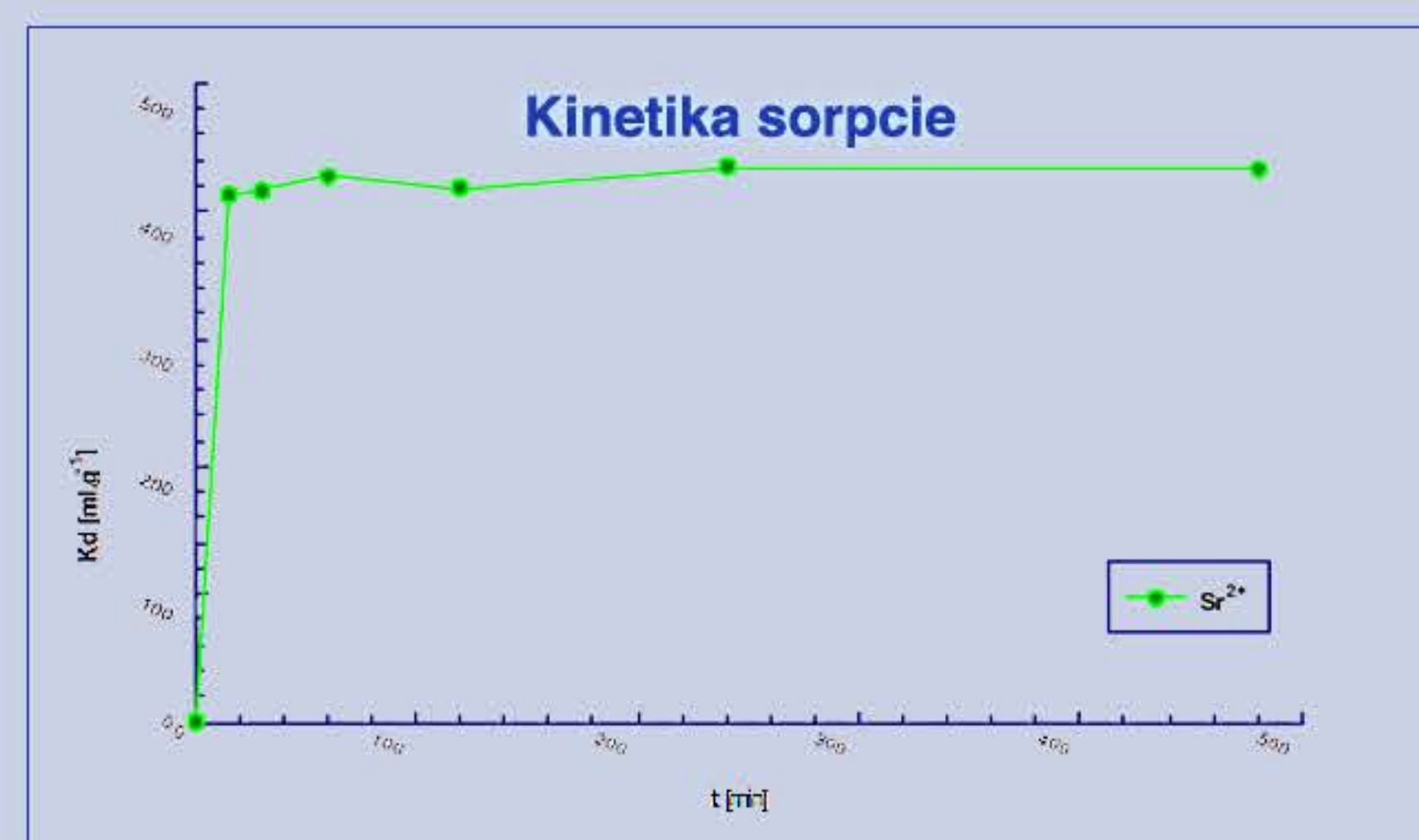
Nasorbované množstvo  $\Gamma$

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

Distribučný pomer  $K_d$

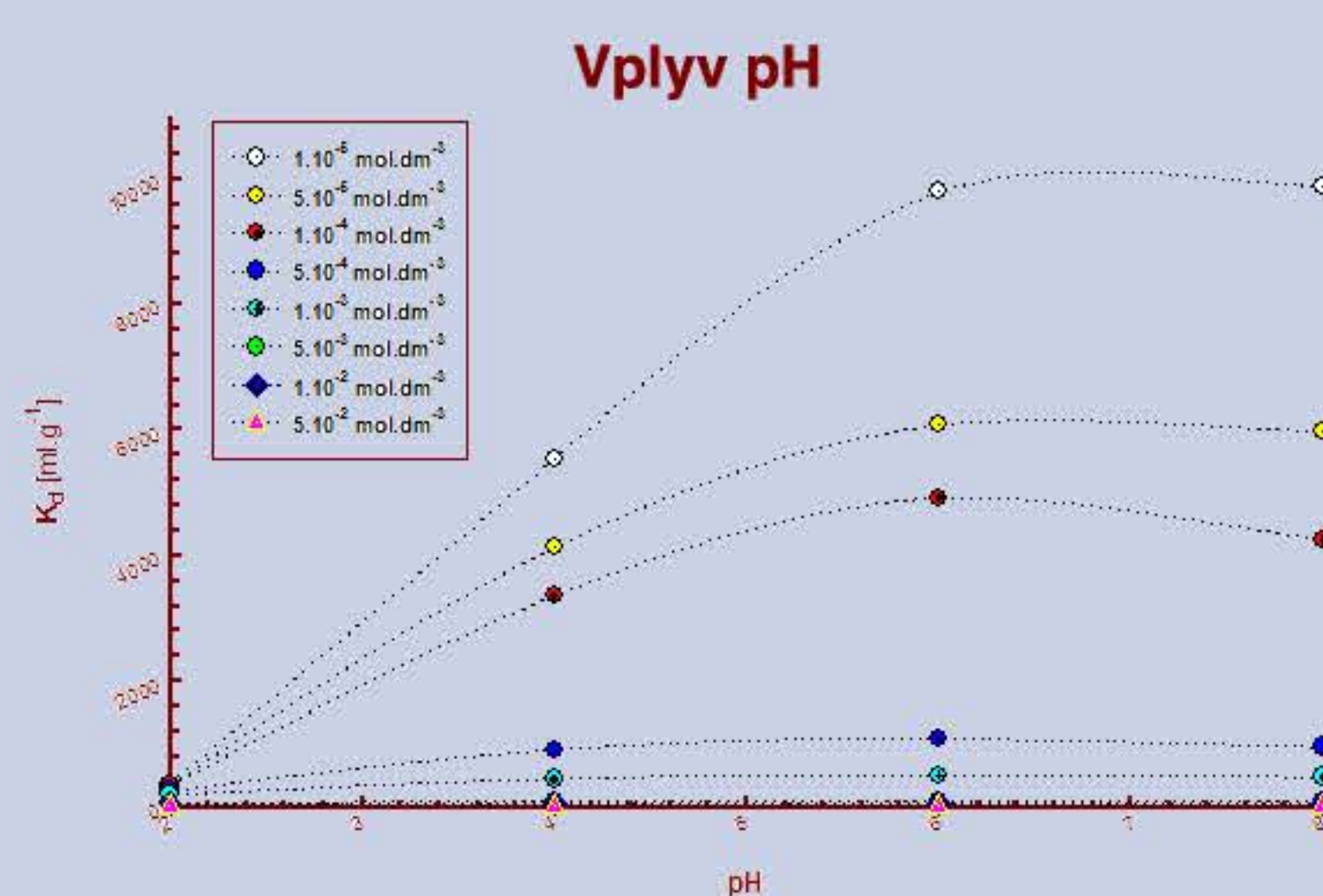
$$K_d = \frac{c_0 - c_{eq}}{c_{eq}} \cdot \frac{V}{m} = \frac{a_0 - a}{a} \cdot \frac{V}{m}; \quad [ml \cdot g^{-1}]$$

$c_0$  - 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 $^{-1}$ ].

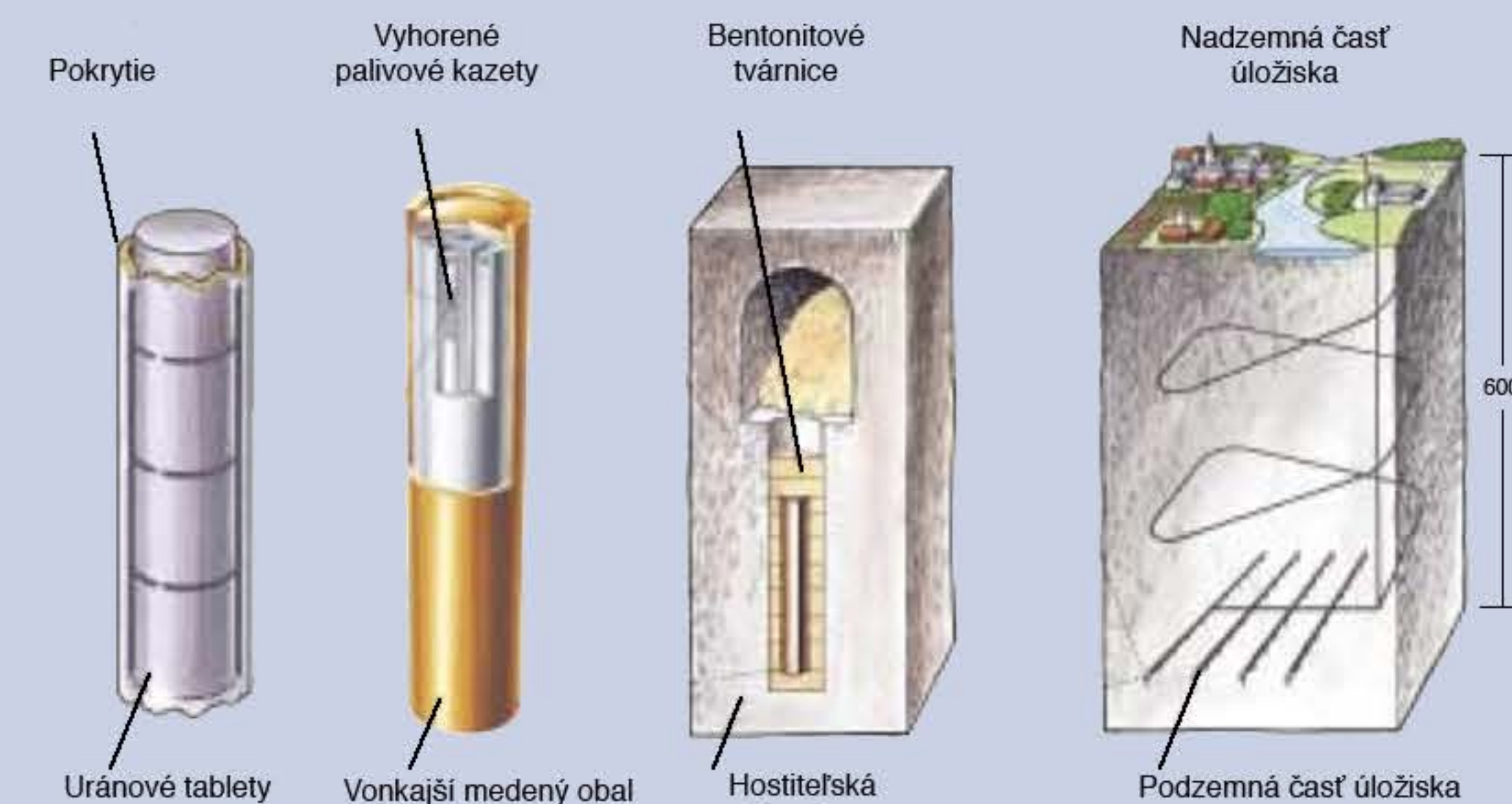


Pri zisťovaní kinetiky sorpcie sa ako kvapalná fáza použil roztok Sr s koncentráciou strontnatých katiónov  $c(\text{Sr}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}$  mol $\cdot$ dm $^{-3}$ . Sorpčný proces bol rýchly, rovnováha sa dosiahla do 1 minúty od začiatku styku tuhej a kvapalnej fázy. Pre sorpčné experimenty bola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