

СОРБЦИЯ ПЛУТОНИЯ (IV) ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТА НАТРИЯ НА ПОЛИМИКТОВОМ ПЕСКЕ. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА.

Мироненко М.В. (ГЕОХИ РАН), Захарова Е.В., Ермолаев В.М. (ИФХ РАН)

Эксперимент выполнялся с целью оценки масштабов сорбции плутония из кислых растворов нитрата натрия при закачке жидких радиоактивных отходов в подземные пласты, а также для понимания механизма сорбции плутония (IV).

Был взят полимиктовый песок из продуктивного горизонта. Минеральный состав (вес. %): кварц - 55–65, полевые шпаты (альбит, плагиоклаз, микроклин) - 10–20, слюды (мусковит, биотит) - 2–10, глинистые (монтмориллонит, каолинит, иллит) - до 15, Ca, Mg карбонаты - 0.5–3, тяжелая фракция - <1. Концентрация нитрата натрия в растворах варьировала от 0.005 до 1 М. Концентрация HNO₃ составляла ~ 0.1 М (рН=1.2). Исходные концентрации плутония (IV) составляли 3·10⁻⁷ и 1.3·10⁻⁶ М. Термодинамические расчеты с использованием данных из [1] показали, что при данной кислотности в растворе преобладает гидросокомплекс Pu(OH)₂²⁺ (рис.1).

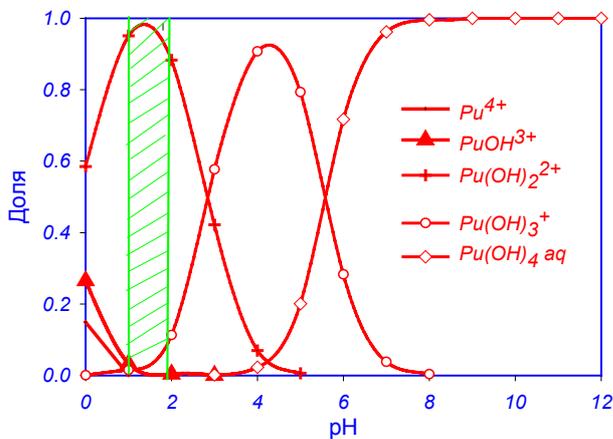


Рис. 1. Преобладание гидросокомплексов Pu(IV) в зависимости от pH

Навески песка (*M*) составляли 1 г, объем раствора (*V*) – 10 мл. В ходе эксперимента пробирки постоянно встряхивались на шейкере. Коэффициенты распределения плутония $K_d = \frac{(m_{init} - m_{equil})V}{m_{equil}M}$ вычислялись по убыли его концентрации в растворе. Для этого суспензии центрифугировались, из аликвоты раствора 0.2 мл готовились сухие мишени для радиометрического определения плутония. Проводился кинетический контроль изменения остаточной концентрации плутония в растворе, а также контроль изменения pH раствора. Концентрации плутония в растворе стабилизируются примерно через 8-14 дней (рис.2), значения pH медленно возрастают (рис.3), по-видимому, за счет взаимодействия кислоты с минералами песка.

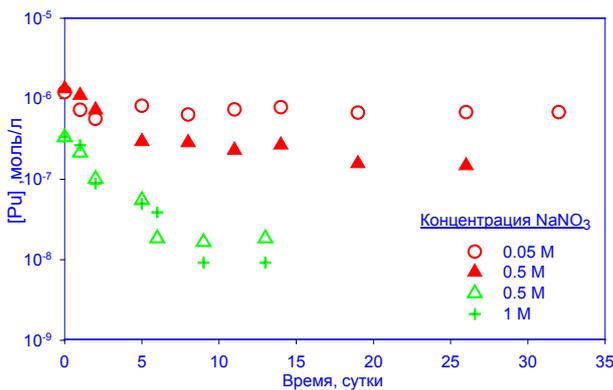


Рис.2. Кинетика сорбции плутония(IV) на полимиктовом песке

Навески песка (*M*) составляли 1 г, объем раствора (*V*) – 10 мл. В ходе эксперимента пробирки постоянно встряхивались на шейкере. Коэффициенты распределения плутония $K_d = \frac{(m_{init} - m_{equil})V}{m_{equil}M}$ вычислялись по убыли его концентрации в растворе.

Для этого суспензии центрифугировались, из аликвоты раствора 0.2 мл готовились сухие мишени для радиометрического определения плутония. Проводился кинетический контроль изменения остаточной концентрации плутония в растворе, а также контроль изменения pH раствора. Концентрации плутония в растворе стабилизируются примерно через 8-14 дней (рис.2), значения pH медленно возрастают (рис.3), по-видимому, за счет взаимодействия кислоты с минералами песка.

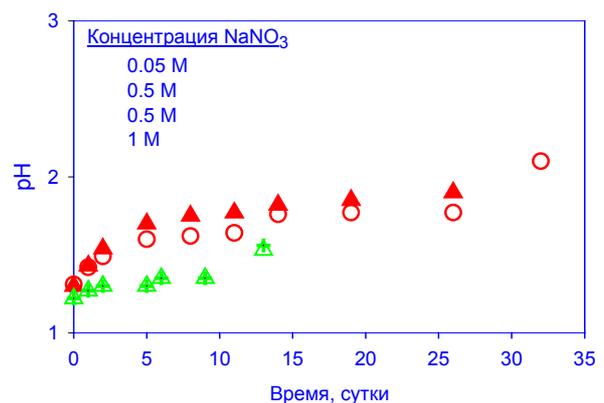


Рис.3. Изменение pH во времени

Полученные в ходе эксперимента коэффициенты распределения плутония показаны на рис. 4 в зависимости от концентрации NaNO₃ в растворе. Из приведенных данных следует, что:

1) сорбция плутония увеличивается с увеличением концентрации NaNO₃, что прямо противоречит модели конкурирующего ионного обмена Pu(OH)₂²⁺ - Na⁺;

2) коэффициенты распределения плутония уменьшаются с увеличением его исходной концентрации в растворе, что можно объяснить ограниченной сорбционной емкостью песка.

Формально выявленные закономерности можно описать следующей ионообменной химической реакцией: $Pu(OH)_2^{2+} + nNa^+ + (2+n)M^+_{сорб.} = (Pu(OH)_2^{2+} + nNa^+)_{сорб.} + (2+n)M^+$, где M^+ - некий гипотетический ион, вытесняемый с позиций сорбционной емкости, введенный нами для сохранения электронейтральности. По сути предполагается, что на поверхности сорбирующих минералов образуется комплекс $(Pu(OH)_2^{2+} + nNa^+)_{сорб.}$. Константа равновесия этой реакции для ограниченной сорбционной емкости может быть записана в виде:

$$K = \frac{[(Pu(OH)_2^{2+} + nNa^+)_{сорб.}] \cdot a_{M^+}^{(2+n)}}{m_{Pu(OH)_2^{2+}} \cdot \gamma_{Pu(OH)_2^{2+}} \cdot a_{Na^+}^n \cdot [M^+_{сорб.}]^{(2+n)}} \cdot K^* = \frac{K_d}{\gamma_{Pu(OH)_2^{2+}} \cdot a_{Na^+}^n \cdot \left[1 - \frac{(2+n) \cdot (Pu(OH)_2^{2+} + nNa^+)_{сорб.}}{C} \right]^{(2+n)}}$$

C -сорбционная емкость, г-экв./кг, m , a и γ -моляльности, активности и коэффициенты активности соответствующих ионов, $K^* = K \cdot a_{M^+}^{(2+n)}$. Коэффициенты активности для комплекса

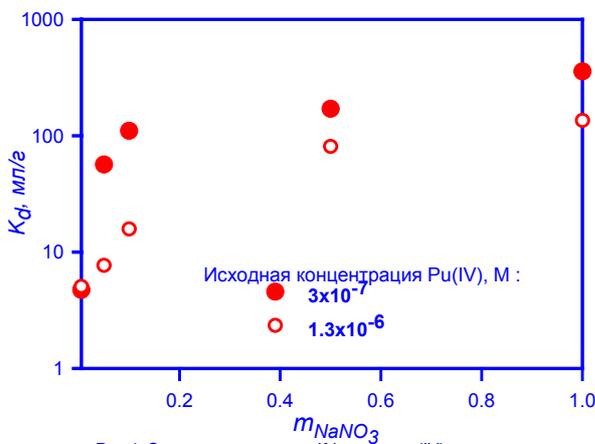


Рис.4. Экспериментальные K_d плутония (IV) в зависимости от содержания $NaNO_3$ в растворе

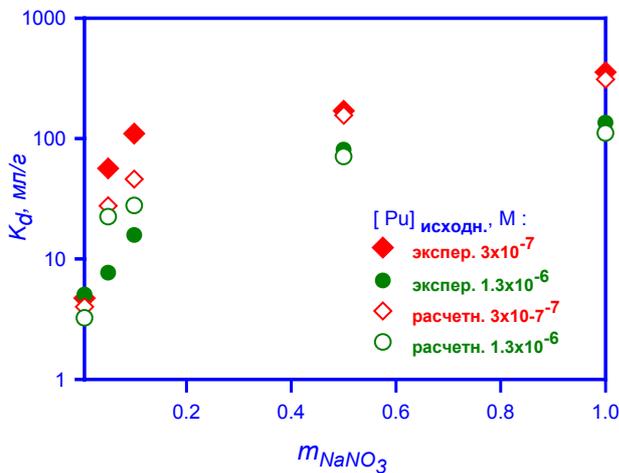


Рис.4. K_d плутония (IV) в зависимости от содержания $NaNO_3$ в растворе

$Pu(OH)_2^{2+}$ рассчитывались по модели S.I.T. (параметр взаимодействия $\epsilon_{Pu(OH)_2^{2+}, NO_3^-}$ принят равным 0.3 по аналогии с $\epsilon_{Pu(OH)_2^{2+}, ClO_4^-}$ [1]), для Na^+ - по модели Питцера.

Аппроксимация экспериментальных значений коэффициентов распределения плутония этим уравнением позволила оценить параметры предложенной модели: $K^*=433$; $n=0.88$; $C=7 \times 10^{-5}$ г-экв./кг.

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по этой модели величин K_d показано на рис. 5. Авторы понимают, что

модель достаточно формальна. Однако она не лишена физического смысла, отражает основные закономерности сорбции и достаточно адекватно описывает экспериментальные данные.

Выводы

1. Экспериментальное изучение сорбции плутония (IV) на полимиктовом песке из кислых растворов $NaNO_3$ различных концентраций показало, что коэффициенты распределения плутония возрастают с увеличением концентрации Na^+ в растворе, что прямо противоречит модели конкурирующего ионного обмена $Pu(OH)_2^{2+} - Na^+$.
2. Для описания экспериментальных результатов предложена формальная модель сорбции комплекса $(Pu(OH)_2^{2+} + nNa^+)$ на ограниченной сорбционной емкости. Определены параметры модели: константа равновесия реакции сорбции, стехиометрический коэффициент n , величина сорбционной емкости.

Авторы благодарны В.Б.Полякову за полезное обсуждение интерпретации эксперимента.

Литература

1. *Кноп R., V. Neck, J.I. Kim. Solubility, hydrolysis and colloid formation of plutonium (IV) // Radiochim. Acta 86, 1999. PP. 101-108.*

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/geoecol-8.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна