

处理后的粘土矿物的阳离子交换容量

李虹瓊, 李玉香, 易发成

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:研究了高岭土类、蒙脱石类、海泡石和沸石类矿物经强酸、强碱和80℃处理后的阳离子交换吸附容量。结果表明:pH值和80℃处理温度对粘土矿物的阳离子交换容量均有影响,粘土矿物的阳离子交换容量主要受其晶体结构的影响;沸石类、高岭土类及海泡石粘土矿物的耐酸、碱及热稳定性良好;蒙脱石类粘土矿物耐酸、碱及热稳定性较差。

关键词:粘土矿物;酸处理;碱处理;阳离子交换容量

中图分类号:O647.316

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2007)04-0420-05

Cation Exchange Capacity of Treated Clay Mineral

LI Hong-ying, LI Yu-xiang, YI Fa-cheng

(Southwest University of Science and Technology,

School of Material Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The research concerns in the determination of the cation exchange capacity (CEC) of kaoline, montmorillonite, sepiolite and zeolite mineral treated by acid solution, alkali solution and heating at 80℃, respectively. The results indicate that the pH value and temperature of 80℃ all have influence on the CEC of clay mineral. And the CEC of the samples is mainly affected by their crystal structure. Acid, alkali and heating treatment corrosion resistances of zeolite, kaoline and sepiolite are better, while the montmorillonite's are worse.

Key words: clay mineral; acid treatment; alkali treatment; cation exchange capacity

粘土矿物材料已广泛用于放射性废物的地质回填处置,所用主要矿物材料有蒙脱石、伊利石、蛭石等矿物。将不同的膨润土、石英砂配比的混合物在100 MPa下成型,成型后的材料具有极低的渗透性,可有效阻滞水分运移和核素的迁移^[1]。在密实后的粒状蒙脱石中Cs⁺的扩散研究表明,粘土的粒度越小,阻滞效果越好。

我国一些学者^[2]探讨了放射性铯、锶在缓冲材料-膨润土中的扩散系数,认为膨润土粘度好、膨胀性大、阻水能力强,能延迟核素的迁移,可作为回填料。有研究指出,膨润土对Sr²⁺和Cs⁺、沸石对Cs⁺具有良好的吸附能力,是很好的回填料^[3]。

随着对放射性废物固化研究的不断深入,

国内外学者均重视多元体系对核废弃物固化的重要意义,特别是粘土矿物在固化中的作用已成为倍受关注的课题。有研究指出,在水泥基材料中掺入一定比例的高岭土可降低固化体的浸出率而不影响材料强度^[4]。在碱矿渣水泥中加入粘土矿物后形成的放射性废物固化基材-富铝碱矿渣粘土矿物复合胶凝材料(AAS-CM),大大改善了水泥的吸附固化性能^[5]。这种体系的固化体对中低放废物的固化浸出率低于普通硅酸盐水泥^[6]。

粘土矿物具有优良的离子交换特性,可较好地吸附多种放射性核素离子,并将其固化,有效阻滞放射性核素的迁移,是一种理想的放射性核废物处理材料。然而,用于处理放射性废物的粘土矿物材料不仅应具备优良的吸附及阻滞放射性废物的能力,而且还应考虑到放射性废物的释热和深地层的复杂性、长期的热及化学稳定性。目前,国内外放射性废物的深层地质处置一般在500~1 000 m,而地球内部温度随深度增加而上升,升温速率为0.009~0.05 °C/m,综合其他地热因素的影响,假定地面温度为20 °C,则在1 000 m地质深度的温度约为80 °C^[7]。本工作研究测定粘土矿物材料放射性废物固化基材经强酸、强碱以及80 °C处理后的阳离子交换容量。

1 试验

1.1 原材料及其预处理

1) 原材料

贵州埃洛石(GA)、浙江缙云沸石(JF)、江

苏苏州高岭土(SG)、湖南海泡石(HH)、内蒙古赤峰沸石(CF)、四川三台膨润土(SP)、浙江膨润土(ZP)、新疆膨润土(JP)、内蒙古兴河膨润土(HP)等粘土矿物材料成分列于表1。

2) 粉磨

将粘土矿物破碎,在101A-1型电热鼓风干燥箱中于105 °C下烘干过夜,然后,磨细至约200目。

3) 水热处理

用电子天平称量5 g矿物粉末,分别置于50 mL锥形瓶中,按固液比1:5用模拟地下水浸泡,用水浴箱恒温80 °C下处理14 d。所得试样在378 K下烘干。

4) 酸、碱处理

用电子天平称量5 g矿物粉末,分别置于50 mL锥形瓶中,按固液比为1:5分别在室温和80 °C下浸泡在0.01 mol/L HCl溶液(pH=2)和0.01 mol/L NaOH溶液(pH=12)中处理14 d。室温条件下的样品在HY-2调速多用振荡器上早晚各振荡2 h;80 °C下处理的试样在水浴箱中恒温14 d。所得试样在378 K烘干。

1.2 模拟地下水的配制

所配制的模拟地下水的化学组成^[8]列于表2。

1.3 阳离子交换容量测定

用氯化铵-50%乙醇溶液(甲醛缩合法)测定各试样的阳离子交换容量^[9],按以下公式计算CEC:

$$CEC = 1.8 cV/m$$

表1 粘土矿物材料成分
Table 1 Composition of clay mineral materials

样品名	$w_B/\%$						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
GA	44.48	33.22	0.76	0.66	0.21	0.07	1.96
JF	72.74	11.21	0.93	1.68	0.38	0.49	1.4
CF	62.85	14.46	2.32	3.65	0.03	0.79	2.91
SG	45.40	38.35	0.25	0.35	0.23	0.30	0.02
HH	60.64	4.79	1.91	0.94	19.17	0.09	0.33
SP	54.8	17.68	5.31	2.88	5.38	0.08	0.52
JP	62.24	13.76	5.32	0.51	1.98	1.83	1.83
ZP	63.12	17.23	4.00	1.78	3.80	0.34	0.60
HP	60.97	12.69	1.26	1.72	2.65	0.75	0.12

表2 模拟地下水组成

Table 2 Composition of simulated groundwater

成分	含量/(mg·L ⁻¹)	成分	含量/(mg·L ⁻¹)	成分	含量/(mg·L ⁻¹)
Na ⁺	25.3	Mg ²⁺	2.0	CO ₃ ²⁻	7.7
K ⁺	5.0	NO ₃ ⁻	18.6	SO ₄ ²⁻	7.9
Ca ²⁺	6.0	Cl ⁻	16.0	F ⁻	10.0

式中:CEC为阳离子交换容量(100 g 矿物试样交换的阳离子克数); c 为氢氧化钠标准溶液的浓度,mol/L; V 为滴定时消耗的氢氧化钠标准溶液的体积,mL; m 为矿物试样质量,g。

2 试验结果分析及讨论

2.1 强酸强碱条件下粘土矿物结构的稳定性

分别对GA、HH、SP、JF及其在pH=2和12条件下处理过的粘土矿物粉末进行XRD分析,结果示于图1。图1表明,埃洛石、海泡石和沸石的结构处理前后无明显变化;处理后的膨润土XRD图谱显示,其峰值有所降低,但基本物质不变。

2.2 强酸强碱条件下粘土矿物阳离子交换容量的变化

分别对原矿、酸、碱以及热处理后的矿物粉末进行阳离子交换容量的测定,测定结果列于表3。

由表3可知,在其他试验条件相同的情况下处理的样品,80℃下处理过的原矿样及80℃下经酸、碱处理过的试样的阳离子交换容量比室

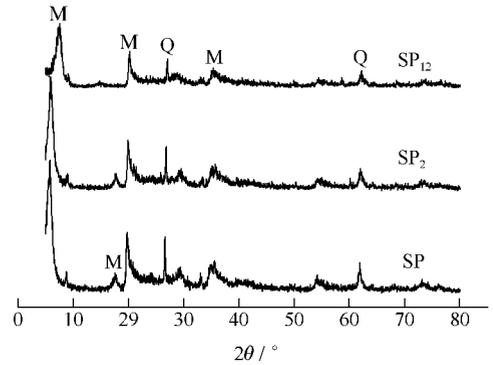


图1 四川三台膨润土SP的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of Santai bentonite

Q—石英;M—蒙脱石类;SP—原矿;

SP₂—pH=2;SP₁₂—pH=12

温下的大。其原因可能是:由于在80℃下,粘土等矿物中一些结合力较强的阳离子在模拟地下水等介质中解吸,迁移到介质中,使粘土等矿物结构中留下了更多的阳离子吸附活性中心,从而提高了离子的吸附性能。

对在pH=2的条件下处理过的GA、HH、SP、JF矿物粉末进行了成分分析,分析结果列于表4。

表3 原矿、80℃及强酸、80℃强碱处理后粘土矿物材料的阳离子交换容量

Table 3 CEC of raw mineral and clay mineral after heating treatment and acid or alkali

处理条件	离子交换容量(CEC) ¹⁾									
	GA	JF	CF	SG	HH	SP	JP	ZP	HP	
原矿	室温	23.363	37.549	24.035	23.609	28.190	94.275	89.445	48.964	71.908
	80℃	28.331	42.179	28.323	28.345	32.970	105.673	93.965	60.120	82.698
pH值 2	室温	23.526	37.642	32.970	24.585	33.169	101.655	89.624	56.543	79.160
	80℃	37.307	47.076	36.288	28.359	42.603	109.316	94.342	60.336	86.803
12	室温	32.970	47.006	27.668	24.962	32.954	98.086	99.407	50.018	74.755
	80℃	33.036	42.475	37.831	42.454	33.136	105.673	99.407	75.360	82.996

注:1) 100 g 粘土矿物材料所交换的阳离子克数

表 4 强酸条件下处理后的粘土矿物试样成分分析
Table 4 Compositions of samples after acid treatment

样品名	$w_B/\%$							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O
GA ₂	44.87	33.34	0.68	0.53	0.35	0.06	1.91	1.32
HH ₂	62.6	4.68	1.84	0.66	18.66	0.05	0.31	0.25
SP ₂	56.97	17.53	5.63	2.18	5.42	0.07	0.48	0.39
JF ₂	74.2	11.18	0.88	1.36	0.36	0.36	1.93	0.29

由表 4 可知,经酸处理后,GA、HH、SP、JF 矿物材料中的 SiO₂ 及 Al₂O₃ 含量均有所增加,交换性金属阳离子成分均有所减少。其原因是,在酸性条件下, H⁺ 置换了 Ca²⁺、Fe³⁺、Mg²⁺ 等交换性金属阳离子,增加了吸附中心,增强了吸附性能,从而表现为材料的 CEC 有所增加。

分别对在 pH=2 和 12 条件下处理过的 GA、HH、SP、JF 矿物粉末及其原矿样粉末用 Zetasizer3000HS 纳米粒度及 Zeta 电位仪进行 Zeta 电位分析测定,测定结果列于表 5。

分析表 5 可知,碱活化后的矿物材料的 Zeta 电位均下降,其实质是 Al³⁺、Fe³⁺、Fe²⁺、Mg²⁺ 等金属阳离子溶于碱液,产生负电荷;骨架中 Al³⁺ 替代 Si⁴⁺ 作用同时得到进一步彰显,Zeta 电位降低,材料吸附性能增强,CEC 值增大。酸活化沸石及膨润土时,由于 H⁺ 与二价、三价阳离子的交换,增加了材料的电负性,因此,Zeta 电位降低;酸性环境下埃洛石以及海泡石中的两性氢氧化物的 OH⁻ 易电离,从而使粘土矿物表面带正电荷,在补充了离子置换增加的电负性后表现为 Zeta 电位升高。

另外,由于矿物晶体结构以及成分的差异,

酸、碱活化对各类材料的吸附性能还有其它一些不同的影响机理^[10]。

埃洛石与高岭石同为 1:1 层状铝硅酸盐矿物,存在少量可交换的阳离子,其交换吸附能力主要来自边缘余键吸附活性中心,所以,CEC 值最小。活化处理主要表现在使边缘余键吸附活性中心的数量增加,从而提高吸附性能。

对属于 2:1 型层状晶体结构的膨润土,由于层间域有水分子与阳离子存在,交换反应容易进行。此外,这类矿物存在广泛的同晶置换产生层负电荷吸附阳离子,因此,CEC 值最大。在强酸、强碱条件下,其含有的较多的阳离子被溶出或发生了置换,晶体结构变化较大(图 1)。

海泡石是 2:1 型层链状结构的含水镁硅酸盐矿物,层间物为水化阳离子,具有极大的潜在比表面积及很好的吸附性能,因此,CEC 值(28.190)较大。综合分析表 3、4,其活化实质主要是镁离子溶出,增强了吸附能力。

沸石作为一种架状构造的含水铝硅酸盐矿物,其离子交换性能主要来自独特的分子筛结构与铝氧四面体的电荷不平衡。因此,活化处理时的反应仅增加了其孔道,增强了吸附性能,其晶体结构则无明显变化。

表 5 粘土矿物的 Zeta 电位
Table 5 Zeta electricity digital of clay mineral

样品	Zeta 电位/mV	样品	Zeta 电位/mV	样品	Zeta 电位/mV
GA	-13.4	HH ₂	-6.1	SP ₁₂	-6.4
GA ₂	-6.5	HH ₁₂	-14.3	JF	-14.4
GA ₁₂	-14.2	SP	-6.1	JF ₂	-14.5
HH	-10.5	SP ₂	-6.8	JF ₁₂	-14.8

注:下角“2”和“12”分别表示经酸、碱溶液处理

4 结论

pH 值和温度对粘土矿物的阳离子交换容量(CEC)均有影响。对于不同的粘土矿物,强酸、强碱的影响效果不尽相同,温度的影响却大致相同,即粘土矿物在 80 ℃条件下的 CEC 均大于室温条件下的 CEC。CEC 主要受粘土矿物的晶体结构的影响。沸石类、高岭土类及海泡石粘土矿物的耐强酸、强碱及热稳定性良好,蒙脱石类粘土矿物耐强酸、强碱及热稳定性较差。

参考文献:

- [1] HENCH L L, CLARK D E, HARKER A B. Review of nuclear waste solids[J]. *Journal of Materials Science*, 1986, 21: 1 457.
- [2] 苏锡光, 龙会遵, 朱振国, 等. 放射性铯、锶及铀系元素在膨润土中的扩散系数研究[J]. *原子能科学技术*, 1998, 32(增刊): 67-75.
SU Xiguang, LONG Huizun, ZHU Zhenguo, et al. Study on diffusion coefficient of radioactive Sr, Cs and actinides in bentonite[J]. *At Energy Sci Technol*, 1998, 32(Suppl.): 67-75 (in Chinese).
- [3] 李利华, 傅依备, 周秀鹏, 等. Sr、Cs 在回填材料中的吸附与迁移研究[J]. *原子能科学技术*, 1998, 32(增刊): 77-82.
LI Lihua, FU Yibei, ZHOU Xiupeng, et al. The study of adsorption and migration of Sr and Cs in backfilling materials[J]. *At Energy Sci Technol*, 1998, 32(Suppl.): 76-82 (in Chinese).
- [4] OSMANLIOGLU A E. Immobilization of radioactive waste by cementation with purified kaolin clay [J]. *Waste Management*, 2002(2): 481-483.
- [5] QIAN Guangren, LI Yuxiang, YI Facheng, et al. Improvement of metakaolin on radioactive Sr and Cs immobilization of alkali-activated slag matrix [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 92(3): 289-300.
- [6] 李玉香, 傅依备, 易发成, 等. 碱矿渣-粘土复合水泥固化模拟放射性泥浆的可行性研究[J]. *原子能科学技术*, 2005, 39(4): 311-317.
LI Yuxiang, FU Yibei, YI Facheng, et al. Feasibility of immobilizing simulated radioactive slurry based on alkali-activated slag-clay minerals composite cement [J]. *At Energy Sci Technol*, 2005, 39(4): 311-317 (in Chinese).
- [7] 楚泽涵, 任平. 环境地球物理学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002: 362-366.
- [8] 陈雅兰, 李玉香, 钱光人, 等. 新型放射性废物固化胶凝材料浆体对铯的吸附研究[J]. *西南工学院学报*, 2000, 15(1): 15-19.
CHEN Yalan, LI Yuxiang, QIAN Guangren, et al. Sorption of Sr, Cs on the pastes of new type composite cementitious materials for immobilization of radioactive wastes [J]. *Journal of Southwest Institute of Technology*, 2000, 15(1): 15-19 (in Chinese).
- [9] 万朴, 周玉林, 彭同江. 非金属矿物相及性能测试与研究[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1992: 97-99.
- [10] 吴平霄. 黏土矿物材料与环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.