

文章编号:0253-9950(2007)02-0123-06

Sr, Cs 在不同产地黏土中的吸附

康厚军, 吴 涛, 张 东, 石正坤

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要:采用批式法对不同产地的 18 种黏土材料进行了⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs 的吸附分配系数测定, 比较了不同材料的吸附性能。结果表明, 在吸附达平衡时, 浙江沸石对 Sr 的吸附分配系数为 2 112.0 mL/g; 内蒙古赤峰沸石对 Cs 的吸附分配系数为 3 495.0 mL/g; 均位于所有样品之首。产地不同的黏土样品其吸附分配系数差异很大, Sr 的吸附分配系数分布在 22.4~2 112.0 mL/g, Cs 的吸附分配系数分布在 43.5~3 495.0 mL/g; 大部分样品对 Cs 的吸附大于对 Sr 的吸附; 同一样品对 Sr, Cs 的吸附性能趋势基本一致。

关键词:⁹⁰Sr; ¹³⁷Cs; 黏土; 吸附分配系数

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A

Adsorption of Sr and Cs by Clay From Different Area

KANG Hou-jun, WU Tao, ZHANG Dong, SHI Zheng-kun

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: Distribution coefficients of 18 clays to ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs were determined and the adsorption capability of different material was compared. The results show that zeolite from Zhejiang has an adsorption ratio of 2 112.0 mL/g to Sr which is top in all samples, adsorption ratio of zeolite from Chifeng, Inner Mongolia to Cs is 3 495.0 mL/g, top of all samples. Adsorption ratio of clay samples from different area have great diversity. Adsorption ratio to Sr has a distribution from 22.4 to 2 112.0 mL/g. Adsorption ratio to Cs has a distribution from 43.5 to 3 495.0 mL/g. Adsorption of most samples to Cs are more than that to Sr, and the adsorption capability of same samples to Sr is same to that to Cs.

Key words: ⁹⁰Sr; ¹³⁷Cs; clay; distribution coefficient

在大规模开发和利用核能的同时, 也产生了对环境有极大危害的放射性废物, 如何安全处理处置放射性废物已成为世人关注的问题^[1]。世界各国普遍认为地质填埋处置是最终处置放射性废物的安全方法之一^[2]。在放射性废物的地质填埋处置时, 通常设置多重屏障来阻滞核素的迁移, 利用缓冲、回填材料可将放射性核素阻滞在处置库

内, 延缓向人类环境迁移。为此需要寻找阻水性好、膨胀性大、对关键核素具有良好的吸附性能的材料作为缓冲、回填材料^[3-6]。

根据地质处置对回填材料的要求, 经过分析、比较和相关实验^[7]后认为, 以蒙脱石为主要成分的黏土是最适合的材料。研究表明, 产地不同的黏土具有不同结构和成分的差异, 表现出对核素

具有不同的吸附性能。此外,在放射性废物水泥固化研究中^[8],选用性能优良的黏土加入水泥配方中,能提高固化核素的能力。

⁹⁰Sr 和 ¹³⁷Cs 是核燃料后处理厂运行过程中产生的 2 种重要裂变产物核素,它们的半衰期较长(⁹⁰Sr 的半衰期为 27.7 a,¹³⁷Cs 为 30.5 a),且其放射性占混合裂变产物总放射性的比例大。它们通常以离子形式存在,在水中具有很强的迁移能力。本工作用 ⁹⁰Sr 和 ¹³⁷Cs 作放射性示踪剂,研究产地不同的 18 种黏土对 ⁹⁰Sr 和 ¹³⁷Cs 的吸附性能,以为选择合适的回填材料和设计性能优良的水泥配方提供技术参数。

1 实验部分

1.1 试剂和材料

取 0.2 mL 59.02 g/L 的 Sr 载体溶液,用重蒸馏水稀释至 1 000 mL,配成 11.80 mg/L 的 Sr 载体溶液;在配制的 Sr 载体溶液中加入一定量的 ⁹⁰Sr-⁹⁰Y 溶液,配制成比活度为 9.40 kBq/L 的 ⁹⁰Sr-Sr 溶液。

准确称取 5.0 g 碳酸铯(Cs₂CO₃, 相对分子质量 325.82),溶于 1 000 mL 重蒸馏水中,配制成 Cs⁺ 质量浓度为 40.79 g/L 的溶液;取该溶液 0.5 mL 及比活度为 7.918 MBq/L 的 ¹³⁷Cs 溶液 5.0 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用重蒸馏水稀释至刻度,配制成比活度为 16.69 Bq/mL 的 ¹³⁷Cs-Cs 溶液。

18 种吸附用材料为: No. 1 北川埃洛石; No. 2 苏州高岭土; No. 3 贵州埃洛石; No. 4 奉节凹凸棒石; No. 5 安徽凹凸棒石; No. 6 新疆阿尔泰膨润土; No. 7 新疆膨润土; No. 8 浙江膨润土; No. 9 三台膨润土; No. 10 内蒙古兴和膨润土; No. 11 内蒙古赤峰膨润土; No. 12 内蒙古赤峰沸石; No. 13 浙江沸石; No. 14 新疆沸石; No. 15 湖南海泡石; No. 16 湖北累托石; No. 17 活性凹凸棒石; No. 18 4A 沸石;均由西南科技大学提供。所有材料经粉碎后粒度为 0.074 mm,备用。

1.2 仪器

BH1217C 型单路低本底 α-β 测量仪,北京核仪器厂;ZLXS5003Y 重蒸馏水发生器,法国 Millipore 公司;BP211D 电子天平,感量为 0.001 g,德国赛多利斯公司。

1.3 实验方法

准确称取 1.0 g 样品,置于一有盖塑料瓶中,加入配制好的 ⁹⁰Sr,¹³⁷Cs 溶液 40 mL,pH=6.5~7.5,固液比为 1:40 (g/mL)。将塑料瓶置于振荡机上,在室温下振荡一定时间后离心,吸取 0.5 mL 上层清液烘干,测量放射性计数率,并与起始溶液的计数率进行比较。

1.4 吸附分配系数的计算

按下式计算 ⁹⁰Sr 和 ¹³⁷Cs 的吸附分配系数 K_d (mL/g):

$$K_d = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中, A_0 ,吸附前起始溶液每毫升放射性计数率, min^{-1} ; A_t ,吸附后每毫升上层清液的放射性计数率, min^{-1} ; V ,体系中溶液的总体积,mL; m ,吸附材料的质量,g。

2 结果和讨论

2.1 Sr 的吸附分配系数

吸附 2,6,15 d 后的吸附分配系数列入表 1。从表 1 可以看出,产地不同的 18 种材料对 Sr 的吸附分配系数差异较大。北川埃洛石(No. 1)、苏州高岭土(No. 2)、奉节凹凸棒石(No. 4)等几种样品在 15 d 时基本达到平衡,吸附分配系数趋于平衡;然而,浙江沸石(No. 13)、新疆膨润土(No. 7)以及 4A 沸石(No. 18)样品的吸附分配系数还未达平衡。由于加入的 ⁹⁰Sr 初始放射性比活度较低,导致部分样品经吸附 15 d 后,上清液 ⁹⁰Sr 含量过低,无法进行测量。

比较各样品在 15 d 时的吸附分配系数可知,浙江沸石(No. 13)具有最大的吸附分配系数,达到 2 112.0 mL/g;其次为新疆沸石(No. 14)和 4A 沸石(No. 18),其吸附分配系数均为 1 916.4 mL/g;No. 6 和 No. 12 样品的吸附分配系数也相对较高,在 1 500 mL/g 左右。No. 1—No. 5, No. 15, No. 16 的吸附分配系数均较低,分布在 22.4~163.0 mL/g。No. 7—No. 11, No. 17 样品的吸附分配系数约为 500 mL/g。

2.2 Cs 的吸附分配系数

Cs 在 18 种样品中吸附 2,4,7,19,23 和 28 d 后的吸附分配系数结果示于图 1。

表 1 18 种黏土对 Sr 的吸附分配系数

Table 1 Adsorption ratio of Sr on 18 clays

mL/g

t_{ads}/d	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
2	117.1	40.6	37.4	106.4	147.1	938.2	938.2	511.8	702.1
6	114.8	24.6	29.4	83.7	152.1	1 916.4	427.8	484.9	702.1
15	114.8	22.4	26.6	88.1	163.0	1 497.1	787.7	449.1	632.5
t_{ads}/d	No. 10	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15	No. 16	No. 17	No. 18
2	358.5	337.5	307.1	484.9	984.8	113.7	276.5	344.3	787.7
6	427.8	331.0	1 394.7	1 305.0	1 305.0	195.7	39.4	472.4	1 225.9
15	472.4	382.0	1 305.0	2 112.0	1 916.4	152.1	26.2	592.9	1 916.4

注(Notes): 固液比为 0.025 kg/L (Ratio between solid and solution is 0.025 kg/L), pH=6.5~7.5, 室温(Room temperature)

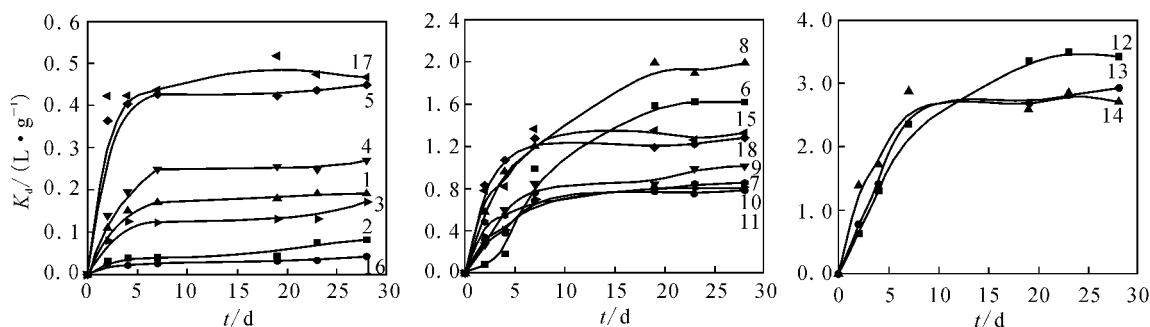


图 1 Cs 在 18 种黏土中的吸附

Fig. 1 Adsorption of Cs by 18 clay samples

1—18 为黏土样品(1—18 are clay samples)

由图 1 可见,在吸附材料粒度、固液比、水相 pH 值均相同的情况下,吸附时间对 18 种材料吸附 Cs 的性能产生较大影响。在吸附开始阶段,吸附分配系数快速增加,吸附进行到 15 d 左右时,吸附分配系数增加趋缓,几乎所有的样品已经达到平衡。此外,不同产地的样品吸附分配系数差别很大,内蒙古赤峰沸石(No. 12)的吸附分配系数最大,达到 3 495.0 mL/g, No. 13, No. 14 样品的吸附分配系数都超过了 2 000 mL/g。吸附分配系数集中在 500~2 000 mL/g 的样品有 8 个,集中在小于 500 mL/g 的样品有 7 个。不同产地的黏土材料对同一种核素的吸附分配系数差异很大。这主要是由于不同的黏土具有不同的化学成分和结构的缘故。

2.3 Sr, Cs 的吸附能力比较

将 18 种黏土对 Sr, Cs 的吸附分配系数作图,并示于图 2。从图 2 可以看出,相同一种黏土对 Cs 的吸附分配系数大都比 Sr 的大(只有 No. 17

和 No. 18 样品出现了例外),这与文献[9]结果一致。对 Sr 吸附分配系数大的样品也基本对 Cs 的吸附分配系数大。这是因为 Sr 和 Cs 在水溶液中主要以阳离子形式存在,只是电荷量不同。

2.4 部分材料的矿物、化学分析

2.4.1 沸石 实验所选用沸石的化学成分(由西南科技大学环资学院测试中心测试)列入表 2,其 SEM 图示于图 3。内蒙古赤峰沸石的矿物组成为:斜发沸石 34.93%,片沸石 34.90%,透长石 22.64%,石英 5.7%,水黑云母 1.46%,其它矿物 0.37%。新疆沸石样品呈淡灰白色,主要矿物为斜发沸石、丝光沸石、叶沸石、石英,含少量长石、蒙脱石等。沸石矿物主要为板状、片状、针状。浙江沸石矿石的矿物成分中,沸石矿物以斜发沸石为主,含量一般为 30%~40%;丝光沸石为 20%~30%,此外还有少量片沸石、方沸石,并普遍伴有蒙脱石、石英、长石等。

2.4.2 膨润土 实验所选用的膨润土的化学成

分(由西南科技大学环资学院测试中心测试)列入表 3。从表 3 看出,各地膨润土的化学成分有所差异,其主要化学成分为 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O 等,以 SiO_2 , Al_2O_3 为主,占 70%~80%,除新疆阿尔泰膨润土外, Na_2O 含量小于 1%, CaO 含量大于 1%,但各产地膨润土的 CaO 和 MgO 的含量大于 Na_2O 和 K_2O 的含量,均表现出钙型膨润土的化学成分特征,而新疆膨润土为钠型膨润土。

XRD, IR, DTA-TG 及 SEM 分析表明:各地膨润土的主要矿物成分为蒙脱石,其次为石英、长石。四川三台膨润土主要为 Ca -蒙脱石,占 74%,含有少量 α -石英、长石,其余为碳酸钙、伊利石、褐铁矿~水赤铁矿;浙江膨润土主要为 Ca -蒙脱石,占 42%,其次为 α -方石英和长石,剩余为少量

沸石及高岭石、微量叶腊石或滑石等;新疆阿尔泰膨润土主要为 Na -蒙脱石,占 73%,其次为 α -石英和长石,剩余为少量钠蒙脱石、褐铁矿、伊利石;内蒙古兴和膨润土主要为 Ca -蒙脱石,占 75%,其次为 α -方石英和正长石,剩余为含不等量的碳酸钙、片沸石、 α -方石英、丝光沸石。

2.4.3 凹凸棒石 实验所选用的凹凸棒石的化学成分列入表 4, SEM 图示于图 4。安徽凹凸棒石黏土矿的主要矿物为凹凸棒石,最高含量可达 90%以上;次要矿物为蒙脱石、蛋白石、白云石、方解石;其次还有少量石英、玉髓和绿泥石。奉节凹凸棒石黏土矿为纤维状凹凸棒石,凹凸棒石矿石中常含有伊利石、蒙脱石等混染型外来矿物,并与白云石、方解石和少量石英等矿物共生。

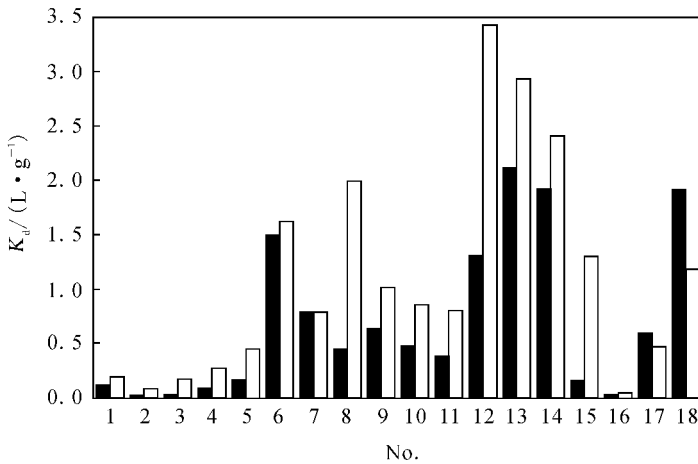


图 2 Sr, Cs 吸附分配系数的比较

Fig. 2 Comparison of adsorption ratio of Sr and Cs

■——Sr, □——Cs

表 2 沸石的化学组成
Table 2 Chemical component of zeolite

沸石产地 (Producing area of zeolite)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	烧失量 (Loss)
内蒙古赤峰 (Chifeng, Inner Mongolia)	62.85	14.46	2.32	0.27	0.33	3.65	0.03	0.79	2.91	10.26
浙江 (Zhejiang)	68.60	10.91	1.08	0.11	0.12	2.13	0.13	3.75	1.48	11.91
新疆 (Xinjiang)	67.57	13.14	1.80	0.12	0.23	1.39	1.16	3.79	1.31	10.00

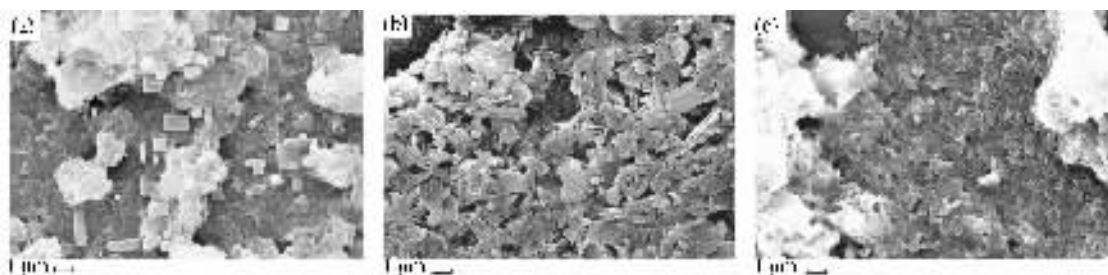


图 3 沸石的 SEM 图

Fig. 3 SEM of zeolite

(a)——新疆沸石(Xinjiang zeolite), (b)——浙江沸石(Zhejiang zeolite), (c)——内蒙古赤峰沸石(Chifeng zeolite, Inner Mongolia)

表 3 膨润土的化学成分

Table 3 Chemical component of bentonite

%

成分 (Component)	三台膨润土 (Santai bentonite)	浙江膨润土 (Zhejiang bentonite)	新疆膨润土 (Xinjiang bentonite)	内蒙古膨润土 (Bentonite from Inner Mongolia)
SiO ₂	60.55	63.12	62.24	60.97
Al ₂ O ₃	17.03	17.23	13.76	12.69
Fe ₂ O ₃	2.41	4.00	5.32	1.26
TiO ₂	0.17	-	0.70	0.09
MgO	5.01	3.80	1.98	2.65
CaO	2.62	1.78	0.51	1.72
Na ₂ O	0.22	0.34	1.83	0.75
K ₂ O	0.71	0.60	1.83	0.12
烧失(Loss)	9.40	9.32	10.00	19.87

表 4 凹凸棒石黏土的化学成分

Table 4 Chemical component of attapulgite clay

%

产地(Producing area)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
安徽(Anhui)	70.28	9.22	5.11	-	13.75	0.19	0.77	0.96	0.38	0.03
重庆奉节(Chongqing Fengjie)	60.35	16.80	0.81	-	9.70	12.17	0.00	0.04	0.34	0.02

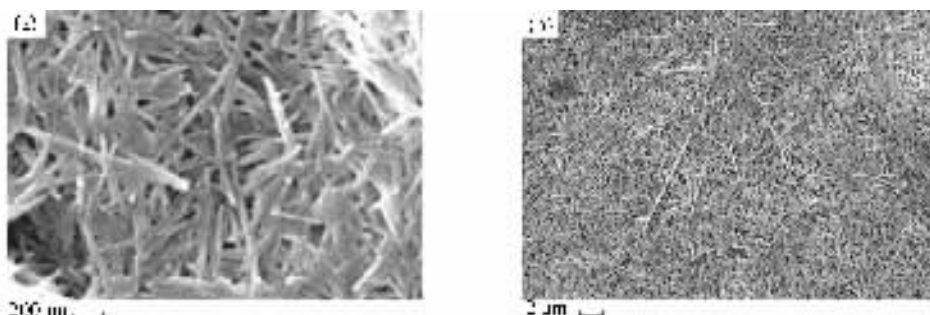


图 4 凹凸棒石的 SEM 图

Fig. 4 SEM of attapulgite clay

(a)——安徽(Anhui), (b)——奉节(Fengjie)

2.4.4 高岭土 图 5 所示的北川埃洛石外观呈白、乳白、灰白、褐色等杂色,呈土状、瓷块状集合体形式产出。致密细腻,表面光滑,亦有呈胶凝状者。硬度 2~3,具滑感。镜下无色、透明,褐色者镜下略带浅黄色,折光率略低于或接近于树胶值,干涉色为一级灰白。块体浸于水中吸水慢、不易

崩解成碎块。苏州高岭土的主要矿物成分为高岭石,主要呈片状,其次为埃洛石和石英,并含有少量绢云母、叶腊石、迪开石、明矾石、黄铁矿等。贵州矿石主要由埃洛石组成,电镜下呈细管状或针状,形态单一,化学成分稳定, Al_2O_3 含量高。

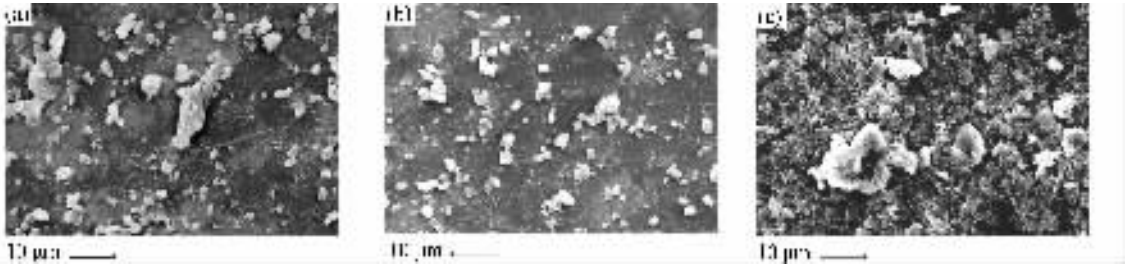


图 5 高岭土的 SEM 图

Fig. 5 SEM of kaolin

(a)——北川埃洛石(Beichuan kaolin), (b)——苏州高岭土(Suzhou kaolin), (c)——贵州埃洛石(Guizhou kaolin)

3 结 论

(1) 产地不同的黏土表现出对 Sr, Cs 不同的吸附性能, 吸附分配系数为: 对 Sr, 22.4~2 112.0 mL/g; 对 Cs, 43.5~3 495.0 mL/g。

(2) 所有样品对 Cs 的吸附平衡时间在 15 d 左右。

(3) 在实验的 18 种黏土样品中, 浙江沸石对 Sr 吸附分配系数最大, 为 2 112.0 mL/g; 内蒙古赤峰沸石对 Cs 的吸附分配系数最大, 为 3 495.0 mL/g。

(4) 大部分黏土样品对 Cs 的吸附分配系数大于 Sr, 相同黏土样品对 Sr, Cs 的吸附性能趋势基本一致。

(5) 不同材料吸附性能差异大与材料的矿物组成和化学成分含量直接相关, 相同条件下的吸附结果可为材料的优选提供依据。

参考文献:

[1] 唐方华. 两种黏土材料对¹³⁷Cs 吸附特性的研究[J]. 核技术, 1997, 20(3): 179-183.
[2] Russell C D, Speiser A G. Complexes of Technetium With Hydroxycarboxylic Acids: Gluconic, Glu-

coheptonic, Tartaric and Citric[J]. J Nucl Med, 1980, 21(11): 1 086-1 090.

[3] 李宽良, 周俊一, 于乃琇, 等. 锶、钴、铯溶质的竞争吸附与锶的迁移动态机理[J]. 环境科学学报, 1994, 14(3): 330-334.
[4] 易发成, 李玉香, 唐 蓉, 等. 矿物材料对核素 Sr、Cs 的吸附性能研究[J]. 中国矿业, 2004, 13(12): 67-70.
[5] 叶明吕, 陆誓俊, 秦春扣, 等. 放射性铯在沸石中的吸附与迁移的研究[J]. 核科学与工程, 1994, 14(1): 72-77.
[6] 叶明吕, 陆誓俊, 秦春扣, 等. 放射性锶在沸石中的吸附与迁移研究[J]. 核化学与放射化学, 1994, 16(4): 199-204.
[7] 罗太安, 刘晓东. 高放废物深地质处置缓冲/回填材料研究进展[J]. 华东地质学院学报, 2002, 25(1): 22-26.
[8] 严 生, 沈晓冬, 卢令超, 等. 水泥放射性废物固化体中 Cs⁺ 和 Sr²⁺ 的固化机理研究[J]. 中国核科技报告, 1995, (S2): 1-11.
[9] 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(5): 76-82.