· 工作研究 ·

无机离子交换材料吸附锶、铯研究进展

李瑞东¹ 张志利¹ 侯立安² 王磊³(¹第二炮兵工程学院, 陕西 710025;²第二炮兵工程设计研究院, 北京 100011; ³91003部队, 海南 572016)

摘要: ^{90}Sr ^{137}Cs 的去除是放射性废水处理研究的重点, 无机离子交换技术凭其所特有的优势已经成为较为经济和适宜的手段之一。本文介绍了常用的无机离子交换材料如沸石、杂多酸盐、复合离子交换剂、金属亚铁氰化物及铁氰化物、多价金属磷酸盐等的应用现状, 探讨了无机离子交换材料吸附锶、铯的研究进展和发展方向, 以期对以后的研究有所帮助。

关键词: 离子交换材料; 锶; 铯; 吸附

中图分类号: O647.33 X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1007-0370(2010)05-0077-05

THE RESEARCH PROGRESS OF STRONTIUM AND CESIUM ADSORPTION WITH INORGANIC ION EXCHANGE MATERIAL

LIRuidong¹ ZHANG Zhili¹ HOU Lian² WANG Lei³(¹The Second Artillery Engineering College, Shan Xi 710025;²The Second Artillery Engineering and Design Institute, Beijing 100011;³91003 Troop, HaiNan 572016)

Abstract The applied situation of frequently-used inorganic ion exchange materials including zeolite, heteropolyacid, composite ion exchange, metal ferrocyanide and ferricyanide is introduced, and research progress and development of strontium and cesium adsorption with ion exchange material are discussed.

Key words ion exchange material; strontium; cesium; adsorption

放射性废弃物随着核工业的发展大量产生, 其中放射性废水对环境有着巨大的危害。 ^{90}Sr ^{137}Cs 是高放废液中寿命较长的高释热裂变产物, 所占放射性份额较大, 因此要把高放废液变为中低放废液, 去除 ^{90}Sr ^{137}Cs 是十分关键的一步。离子交换法是从高放射性废液中分离 ^{90}Sr ^{137}Cs 的重要手段。由于有机树脂存在耐热性差、抗辐射性差、对高

价金属离子的交换势大等缺点, 实际应用价值不大。而无机离子交换剂具有选择性好、耐高温和抗辐射等优点, 受到青睐。本文主要介绍近几年来无机离子交换材料吸附 Sr Cs 的研究进展。

1 无机离子交换材料

目前使用的无机离子交换材料主要有: ①天然 /

收稿日期: 2010-05-13

作者简介: 李瑞东 (1986-), 男, 环境专业在读硕士研究生。

人造沸石; ②杂多酸盐 (磷钼酸铵 AMP, 磷钨酸铵 APW、磷钨酸锆 PWZr, 磷钼酸锆 PMoZr); ③多价金属磷酸盐 (磷酸锆 ZrP, 磷酸钛 TP, 磷酸锡 SnP); ④金属亚铁氰化物及铁氰化物; ⑤复合离子交换剂 (TP-AMP, ZrP-AMP, SnP-AMP, PAN-AMP, MPM); ⑥多价金属 (过渡金属) 的水合氧化物和氢氧化物^[1]。

1.1 沸石

沸石为含水的架状硅酸盐矿物, 是由 SO_4 和 AlO_4 四面体构成的三维空间晶体, 其晶体结构特征是每个氧原子同时为两面二个硅 (铝) 氧四面体所共有, 四面体以共顶角的形式向三维空间无限延伸, 聚合形成三维的架状结构。沸石的架状硅酸盐结构中 $O: (Si+Al)$ 恒等于 2 (原子比), 又由于 Al^{3+} 可取代四面体中 Si^{4+} , 从而由同晶置换可产生永久性负电荷, 因此格架中的空洞或通道可以充填形式吸附碱金属以补偿电荷的不平衡^[2]。同时其矿物结构有较大的比表面积和孔体积, 因而具有良好的吸附、离子交换性能。经研究发现沸石对 Sr, Cs 的吸附主要以化学吸附为主, 物理吸附不是决定因素^[3]。

沸石对 Sr, Cs 都具有较强的选择吸附能力。石正坤^[4]等采用连续法研究了沸石及凹凸棒石矿物对 Cs^+ 的吸附性能, 发现 4A 沸石对 Cs^+ 的处理能力最强, 是凹凸棒石的 16~17 倍, 沸石略次于 4A 沸石。复旦大学研究人员用间歇法和柱实验研究 90Sr 在沸石中的吸附与迁移行为, 结果表明, 沸石对 90Sr 的吸附性很强^[5]。沸石对吸附离子的选择性顺序为: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Sr^{2+}$ 。易发成等研究发现 NaA 型沸石十四天后的 90Sr, 137Cs 吸附量分别为 15192mg/g 及 3229.61mg/g^[2,3]。沸石 (斜发沸石, 丝光沸石) 及 NaA 型沸石等均对 Sr, Cs 具有优异的吸附性。但 NaA 型沸石对 Sr, Cs 的吸附性能优于天然沸石。

沸石的交换容量受溶液酸度和含盐量影响很大, 在一定条件下, 沸石对 Sr^{2+} 的平衡吸附量是随着镭溶液的 pH 的增大而增大^[6]。天然沸石的改性处理和具有大的交换容量的合成沸石是沸石类交换剂研究的热点。

1.2 杂多酸盐

杂多酸盐是一类对 Cs^+ 有特殊交换性能的无机离子交换剂, 具有较高的离子交换容量。焦磷杂多酸盐在中性条件下对 Cs^+ 交换容量优于目前常用的一般无机离子交换材料。焦磷钼酸锆是一种热稳定性和耐酸性都较好的无定形无机离子交换剂, 它在酸性介质中仍然具有很高的离子交换容量, 适宜在酸性条件下与 Cs^+ 进行离子交换, 交换容量可达 2046 mmol/g^[7]。目前合成的焦磷杂多酸盐还有焦磷钨酸锡、焦磷钒酸锡、焦磷钒酸钛等, 对 Cs^+ 均具有较高的交换性能。

以焦磷杂多酸盐为基体的离子筛是杂多酸盐研究的热点之一。以焦磷钼酸锆为基体, 通过特殊的化学制筛手段, 制成了对铯离子有高效选择性、抗强酸的新型分离材料提铯离子筛。提铯离子筛能从众多金属离子中有选择地提取 96.53% 左右的铯离子, 同其他金属离子的分离因数也在 958 以上, 具有从高放废液中去除铯的应用前景^[8]。焦磷酸锡对 Sr 具有较高的选择吸附能力, 以焦磷酸锡作为提铯离子筛的基体, 研究开发了具有直接净化和修复功能的一类生态环境材料—功能化提铯离子筛, 来分离高放废液中的 Sr 。由于提铯离子筛的离子交换空穴的大小与铯离子的半径十分相近, 产生化学键与筛效应, 提高了分离系数, 并且它在制筛和化学修饰中被赋予的特效选择性筛效应, 因而提铯离子筛可望成为一种在高放废液中分离 Sr 的新型材料。

1.3 多价金属磷酸盐

磷酸锆 ZrP, 磷酸钛 TP, 磷酸锡 SnP 等系列磷酸盐阳离子交换剂是无机离子交换剂中重要的一类, 具有优良的物理、化学性能和离子交换选择性。其中 ZrP 因交换容量大, 对 Cs 等离子的高度选择吸附性、耐高温、耐辐射、耐酸、抗氧化等一系列优点而占有最突出的地位。

ZrP 是一种人工合成的半结晶的化合物, 在水中有很强的稳定性, 甚至在高温下仍是很稳定。在酸性条件下, ZrP 对 Cs^+ 有特殊的选择性, 可用来从酸性强放废液中提取 Cs 。但是反应受温度影响较大, 较低的温度有利于 Cs^+ 的吸附。ZrP 对碱金属, 碱土金

属等都具有高的选择性吸附,其选择性依赖于溶液的酸度,可用于从废液中有效地去除 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs , 并且吸附后很容易淋洗再生。磷酸锆对碱金属离子的亲合顺序为: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, 对碱土及其它二价阳离子的亲合顺序为: $\text{Ra}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。用水热法合成的层状磷酸锡对 Cs 具有较高的吸附能力, 吸附容量可达 $160\sim 200\text{mg/g}$ 也是一种很有希望的可用于处理核废水的材料^[9]。

磷酸盐类交换材料在酸性、高盐量的高放废液中交换容量比较低。溶液中 Cs^+ 浓度和酸度对 Cs 的吸附有明显影响。

1.4 复合离子交换剂

单一的离子交换材料虽然具有较高的交换能力。但实际应用过程中,由于本身机械特性、水力学特性较差,往往不能取得令人满意的吸附效果。AMP, MPM, TFCN, ZnFCN, CaFCN 是酸性废液中选择性交换 Cs^+ 容量较高的无机离子交换剂。由于 AMP 的微晶结构, ZnFCN, CaFCN 机械强度差, MPM 在柱中部分粉化,它们都不适宜强放条件下的柱式操作。研究人员利用磷酸盐较好的水力学性能和对 Cs 的优良的离子交换性能,合成了多种复合无机离子交换材料,获得了适合柱子操作的粒度和对 Cs^+ 的较高的吸附容量。孙兆祥等研制了一种复合离子交换材料 TP-AMP, 其性能比单独的 TP 或 AMP 好得多^[10]。邓启民等^[11]合成了 ZP-AMP, 对 Cs^+ 的交换容量可以达到 59mg/g 回收率可以达到 80% 。李玉红^[12]研究了水合五氧化二锑-磷钼酸铵复合无机离子交换剂的制备和交换性能。

复合离子交换材料大多成型困难或制成的颗粒不规则。因此,近年来,用溶胶-凝胶方法制备的球形复合交换剂引起了人们的关注。该方法可以将交换剂复合到凝胶小球中或凝胶小球的表面上,使交换剂颗粒变大。储昭升^[13]等用溶胶-凝胶的方法制备了水合二氧化钛-水合五氧化二锑球形复合无机离子交换剂,具有较好的机械强度,在弱酸性条件下对 Sr^{2+} 和 Cs^+ 有较好的交换容量。臧春梅^[14]采用溶胶-凝胶方法合成水合二氧化钛微球,以此

为基体合成出水合二氧化钛-磷钼酸铵球形复合无机离子交换剂。

用溶胶-凝胶的方法制备的复合交换剂成型好且稳定,有良好的选择性和较高的交换容量。但湿凝胶小球干燥时体积收缩很大,一些复合材料的凝胶小球干燥时容易破碎。因而同时具有良好的离子交换性能及机械性能的球形复合无机离子交换剂仍是研究的热点之一。

1.5 金属亚铁氰化物及铁氰化物

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4^-$ 具有极高的化学稳定性,机械稳定性和耐辐照性能,孔径和比表面积大,对 Cs^+ 有较强的结合能力,是一类极有应用前景的交换剂。实验表明,球形亚铁氰化钾钛在模拟高放废液中对离子的吸附顺序为: $\text{Cs}^+ \geq \text{Ni}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cr}^+ > \text{Nd}^+$ ^[15]。王士柱^[16]等对亚铁氰化钾类交换剂进行的初步研究,其对 Cs^+ 的交换容量达 0.72mmol/g , 但用一般方法制备的亚铁氰化物形状不规则或是颗粒太细,机械强度差,难以柱子操作。

目前的研究重点在改进其水力学性能。溶胶-凝胶法合成的亚铁氰化物无机离子交换剂具有良好的机械强度和水力学性能。徐世平^[17]等用溶胶-凝胶法合成的球形亚铁氰化钛钾为深褐色球形颗粒,其机械强度大,流动性能好,颗粒均匀,具有较大的孔隙率和比表面积。孙永霞^[18]等成功地用溶胶-凝胶法合成了球形亚铁氰化钛钾,并进行了模拟分离实验和小试实验。

1.6 多价金属(过渡金属)的水合氧化物和氢氧化物

多价金属(过渡金属)的水合氧化物和氢氧化物大多具有两性交换性质。水合氧化铝随溶液 pH 的不同既能吸附阳离子又能吸附阴离子。四价金属氧化物,如 SnO_2 、 TiO_2 、 ThO_2 、 ZrO_2 也都具有两性交换行为,具体分界视中心金属原子的碱度以及金属-氢键与氢键-氢键的强度对比而定。

用 $\text{KMnO}_4 - \text{FeSO}_4$ 进行氧化还原反应形成的 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 混合沉淀以处理含 ^{90}Sr 的废水,除 ^{90}Sr 率高达 $99.1\sim 99.8\%$ 。新沉淀的 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 混合沉淀物对 ^{90}Sr 的去除率与

pH 有很大关系。在酸性范围内,除铯率很低,随 pH 上升而急剧提高,到 pH 为 8 时达 90%,pH 为 10 时达 99%。这与水合氧化锰的羟基在碱性介质中解离出 H^+ 并进行交换有关。

铝、铁的氧化物和氢氧化物矿对 Sr 也有较好的吸附效果,特别是经加热处理后除 Sr 效率显著增

高,这主要是由于表面积增大,大大提高了除 Sr 效率。此外它在碱性溶液中能高效吸附 Sr 也是由于水合羟基解离出可交换的 H^+ 所致。但是溶液中盐的离子浓度和 pH 值对吸附分配系数有明显的影响。

比较上述无机离子交换剂的优缺点,得表 1。

表 1 不同无机离子交换剂的优缺点

无机离子交换剂	优点	缺点
沸石	耐辐射和高温,专一性强	适于在低盐量,低酸度下
复合离子交换剂	相对较高的吸附容量,在一定酸性环境中仍能吸附	成型困难,机械强度差
金属亚铁氰化物	选择性强,较耐酸,耐辐照	机械强度差,难以成型
杂多酸盐	选择性强,较耐酸,耐辐照,耐盐量	机械强度差,难以成型
金属氧化物和氢氧化物	选择性强,耐辐射,具有两性交换行	受酸度,盐量影响较大
金属磷酸盐	选择性高,耐辐射	受酸度,盐量影响较大

1.7 钛硅酸盐晶体

钛硅酸盐 (CST) 是一种新型的无机离子交换剂,其具有通道结构,交换性能理想,辐照稳定性强,在酸性、中性及碱性溶液中对 Cs^+ 有较高的选择性等优点,并且可以和 Cs 一起玻璃固化。

美国生产的颗粒状 CST 在美国能源部 (US-DOE)、太平洋西北实验室 (PNNL)、等的高放废液中进行工程实验均取得了巨大成功。CST 除对 Cs 具有良好的选择性外,对 Sr 也有一定的交换容量,所以高放废液除去超铀元素和 Tc 后,经 CST 离子交换可以去除 $90Sr$ $137Cs$ 而成为低放废液,大大简化了分离流程。国内清华大学^[19]对 CST 在酸性高放废液中的应用的可能性进行了研究。用水热合成法合成的纳米硅酸盐^[20-23] $Na_4Ti_4Si_4O_{20}$ 不仅具有很好的化学稳定性、耐辐射、热稳定性,而且在高盐度的溶液中对 Cs 有较好的吸附,在整个的 pH 值范围内对 Cs 也有较高的吸附容量,在 0.5M 的 HNO_3 的情况下对 Cs 的吸附容量有望达到 2.96mmol/g。四川大学^[24]也考察了钛硅酸盐在不同实验条件下对 Cs 的交换效果。实验发现在 30℃, 1mol/L 的 H^+ 下,钛硅酸钠对 Cs 的静态交换容量可达 1.742mmol/g 同时解吸附分配比很小,交换性能稳定。在去除高放废液中的 $90Sr$ $137Cs$, 钛硅酸盐具有较大应用潜力。

2 总结

从高放废液 (HLLW) 碱性澄清液中去除 $90Sr$ $137Cs$ 的技术已经有几十年的历史。无机离子交换技术凭其所特有的优势已经成为较为经济和适宜的手段之一。但是大多数高放废液为酸性废液,使用无机离子交换材料处理前,必须进行大量碱的中和过程。因此能够在酸性条件下有效去除 $90Sr$ $137Cs$ 的新型交换剂成为研究的热点,如钛硅酸盐。据美国洛斯阿拉莫斯报告,相对于碱性分离流程,采用 CST 对 Hartford 存放的放射性废液进行处理,至少可以节省 3 亿美元。

已经合成的无机材料大多成型困难或制成的颗粒不规则,容易破碎,水力学性能差,或者 pH 值影响较大,严重制约了其应用及发展。在原有的交换剂的基础上,采用溶胶-凝胶方法制备的球形复合交换剂,不仅能够克服原来交换剂机械强度和水力学性能差的缺点,而且能够互补增强对 $90Sr$ $137Cs$ 的吸附。因此复合无机离子交换剂也是无机离子交换剂研究的热点之一。综上所述,目前无机离子交换技术的发展方向主要有以下 3 点:

- 2.1 寻找有效的天然离子交换剂,对它们的主要要求是:离子交换容量较大,对铯、锶具有高度的选择吸附性,能够制成机械强度大的粒状滤料等。
- 2.2 研究提高天然无机离子交换剂的交换容量或

对锶、铯选择吸附的措施,目前主要是通过它们进行热处理或化学处理以改变其结构而使交换容量或选择性相应提高。

2.3 研制比天然无机离子交换剂更好的合成无机离子交换剂,如,人造沸石、分子筛、离子筛、磷酸锆、钛硅酸盐等。

参考文献

- [1] 王秋萍,宋崇立,姜长印,等.除Cs用无机离子交换剂的筛选[J].离子交换与吸附,2000,16(3):225-233
- [2] 易发成,钱光人,李玉香,等.人工合成NaA型沸石对锶铯的吸附研究[J].西南工学院学报,1999,14(4):38-42
- [3] 易发成,钱光人,李玉香,等.矿物材料对核素Sr²⁺的吸附性能研究[J].中国矿业,2004,13(12):67-70
- [4] 石正坤,张东,康厚军,等.沸石及凹凸棒石矿物对核素铯的吸附性能研究[J].中国矿业,2007,16(2):83-86
- [5] 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
- [6] 王金明,易发成.沸石对核素Sr²⁺的吸附性能的实验研究[J].中国矿业,2006,12(2):81-84
- [7] 张惠源,王淑兰,王榕树,等.从高放废液中提取铯的新型环境材料[J].物理化学学报,2000,16(10):952-955
- [8] 张惠源,王榕树,林灿生,等.新型提铯离子筛的研制、结构及应用[J].自然科学进展,2001,11(8):804-810
- [9] Bozun A I, Khatnikov SA, Bonun LN, et al. Synthesis and characterization of a novel layered an(ry)phosphate with ion exchange properties. Materials research bulletin, 1999, 34(6):921-932
- [10] 于波,陈靖,朱晓文,等.从酸性高放废液中去除¹³⁷Cs的研究进展[J].原子能科学技术,2002,1(36):51-56
- [11] 邓启民,李茂良,程作用.磷酸锆-磷钼酸铵复合离子交换剂提取铯[J].核动力工程.2006,27(1):94-96
- [12] 李玉红,刘正浩,孙兆祥.水合五氧化二锑-磷钼酸铵复合交换剂的合成及性能研究[J].核化学与放射化学,1999,21(2):76-82
- [13] 储昭升,孙兆祥.新型球形复合无机离子交换剂的制备及其对锶和铯的去除[J].北京师范大学学报(自然科学版),2002,38(1):90-94
- [14] 臧春梅,张改莲,孙兆祥.水合二氧化钛-磷钼酸铵微球复合无机离子交换剂的合成[J].离子交换与吸附,2000,16(5):406-412
- [15] 何佳恒,蹇源,李兴亮.无机离子交换材料在放射性废水处理中的应用[J].辐射防护通讯,2008,28(6):9-13
- [16] 王士柱,姜长印.亚铁氰化钾类交换剂去除Cs的初步研究[J].核化学与放射化学,1996,18(4):247-251
- [17] 徐世平,张继荣,宋崇立.用无机离子交换法从酸性高放废液中去除铯研究进展[J].辐射防护通讯,2000,20(6):8-13
- [18] 孙永霞,姜长印,宋崇立.用亚铁氰化钛钾从模拟高放废液中吸附铯研究[J].离子交换与吸附,1997,13(2):147-152
- [19] 张具荣,鲍卫民.水热法合成钛硅酸盐新型无机离子交换剂[J].离子交换与吸附.2000,16(4):318-323
- [20] A. Nilchi, B. Malek, M. Ghanadi Maragheh. Investigation of the resistance of the potassium copper nickel hexacyanoferrate(II) ion exchanger against gamma irradiation. Radiation Physics and Chemistry, 2003, 68: 837-842
- [21] Yu B, Chen J, Shong CL, et al. Structure and cesium removal properties of a novel open-framework ecomaterial silicotitanate(Na₄Ti₅Si₅O₄). Rare metal materials and engineering 2002, 1(31):539-542
- [22] Yu B, Wen ME, Chen J et al. Synthesis, structure characterization, and ion exchange properties of a novel open-framework ecomaterial silicotitanate. Rare metals, 2002, 21(3):170-179
- [23] Yu B, Chert J, Shong CL. A new type of ion exchanger for Cs removal from liquid waste, 2002, 18(3):206-210
- [24] Walker JE, Taylor PA, Lee DD. Cesium removal from high-PH, high-salt wastewater using crystalline silicotitanate sorbent separation science and technology, 1999, 34(6-7):1167-1181