

文章编号:0253-9950(2006)04-0225-06

含锶极低放废物处置的 地球化学工程屏障研究

康厚军¹, 张东¹, 李宽良², 傅依备¹

1. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900;
2. 成都理工大学 环境工程学院, 四川 成都 610059

摘要:为了选择合适的添加剂以提高岩土对锶的吸附能力,采用测定吸附比的方法,选择8种添加剂加入到4种基础物料中进行实验。结果表明,在①号基础物料中,加入 Na_2S 和 Na_2CO_3 两种添加剂后, K_d 值从16.5分别增加到 3.07×10^3 和 2.03×10^3 ;在②号基础物料中,加入 Na_2S 和 Na_2CO_3 后, K_d 值从26.0分别增加到 3.50×10^3 和 2.20×10^3 ,达到极低放废物填埋处置的屏障要求。对添加剂的屏障机制进行了探讨,认为产生 SrCO_3 沉淀是提高吸附比的主要原因。

关键词: 锶; 极低放废物; 地球化学; 添加剂; 屏障

中图分类号: O614.62 **文献标识码:** A

Geochemical Engineering Barrier for the Disposal of Very Low-Level Radioactive Waste Containing Strontium

KANG Hou-jun¹, ZHANG Dong¹, LI Kuan-liang², FU Yi-bei¹

1. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;
2. College of Environment Engineering, Chengdu Technology University, Chengdu 610059, China

Abstract: In order to improve the adsorptive capability of soil to strontium, the appropriate eight additives and four basic materials were selected through measuring the adsorption ratio. The results show that the K_d value rises respectively from 16.5 to 3.07×10^3 and 2.03×10^3 when Na_2S and Na_2CO_3 were added to the No. 1 basic material. So did the No. 2 basic material, the K_d value rises respectively from 26.0 to 3.50×10^3 and 2.20×10^3 . Therefore the addition of Na_2S and Na_2CO_3 can meet the barrier need of very low-level radioactive's disposal. The barrier mechanism of additive was discussed, the main factor of the adsorption ratio's improvement is the formation of SrCO_3 .

Key words: strontium; very low-level radioactive waste; geochemical; addition; barrier

⁹⁰Sr 是长寿命裂变核素,在长期的科研生产中积累了大量的含锶核废物,特别是在核设施退

役过程中,产生了大量含锶极低放废物(VLLW)。极低放废物按国际惯例一般采取简便、经济、安全

收稿日期:2005-11-09; 修订日期:2006-02-15

基金项目:中国工程物理研究院基金资助项目(20030544)

作者简介:康厚军(1978—),男,四川泸县人,助理研究员,硕士,环境科学专业。

的就近填埋处置方案。

为了确保填埋场址的安全性,往往将工程屏障与地球化学屏障相结合^[1-3]。其中地球化学工程屏障,主要是针对场址地层岩性对核素吸附固定能力差的不利因素,通过采用矿物或化学添加剂改良岩土对核素的吸着能力,从而在场址地下水的运动途径上形成新的屏障,确保环境安全。该技术在水利工程、水工建筑等领域有较多应用,但将其引用到核环境治理中,还是近年来的事^[4-11]。

选择合适的添加剂是地球化学工程屏障设计的关键。添加剂的选择主要依据场址地段土壤的表面电荷性质和核素在土壤中的吸附行为。吸附比(K_d)是评估放射性核素在水-岩(土)中迁移和滞留的重要参数,它受控于岩土和水溶液的物理化学性状,以及影响水、岩(土)性状的各种外来因素等。采用测定吸附比的方法来选择添加剂直观可行。

拟建于我国西南某处的极低放废物填埋场具有地质条件复杂、人口众多、降雨量大,岩石风化淋溶作用强烈等特点,且该地区水系发达,又属于长江上游,对环境安全的要求较高。因此,需要对场址采取适当的地球化学工程屏障,确保水环境不受污染。

1 实验部分

1.1 试剂

Na_2S 为市售分析纯。 Na_2CO_3 为市售工业纯。

净水剂为聚合 AlCl_3 溶液,主要成分为: Al_2O_3 , 11.1%; SO_4^{2-} , <3.5%; 盐基度, 60.6%。黄铁矿为标本矿, $w > 90\%$, $d < 1 \text{ mm}$ 。粉煤灰采自成都热电厂,主要成分为: SiO_2 , 57.62%; Al_2O_3 , 25.29%; Fe_2O_3 , 5.38%; CaO , 2.74%; MgO , 1.44%; K_2O , 2.51%; Na_2O , 0.20%; SO_3 , 0.54%。粉灰粒径为 0.007~0.15 mm。 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为市售分析纯。

1.2 仪器

7800 型紫外-可见分光光度计,日本分光株式会社生产;BS210S 数显分析天平,德国 Sartorius 公司生产;pH25 型酸度计,DDS11A 型电导仪,上海雷磁仪器厂生产。

1.3 基础物料及制样源水

根据锶在预选填埋场址地下水中的热力学分析结果^[12], Sr^{2+} 是地下水中的主要存在形态。由于岩土颗粒表面通常吸附常量的钙、镁等阳离子,在质量作用定律的制约下,微量锶的离子吸附能力差,因此,虽然通常岩土粒表面存在大量负电荷,但 Sr 的 K_d 值较小。另一方面, SrCO_3 的溶度积 ($K_{sp} = 1 \times 10^{-9}$) 小于 CaCO_3 , 更小于 MgCO_3 , 可以考虑生成 SrCO_3 来达到屏障的目的。根据场址地下水径流区岩层的天然屏障性能,选取了 4 个有代表性的实验土壤样作为实验用的基础物料,其采样位置示于图 1。

根据土样的外部地质特征、土壤的表观颜色以及结构特点,对其岩性特征定性描述如下:

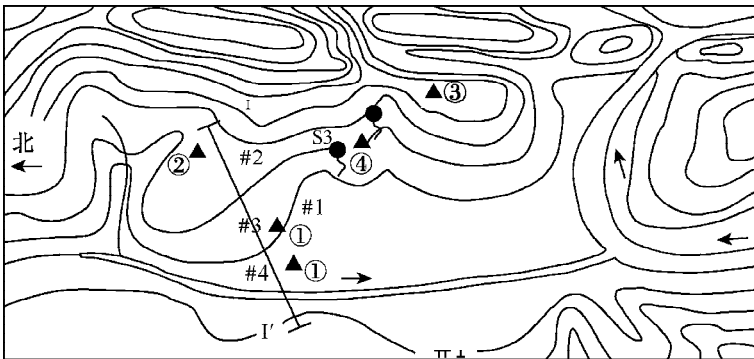


图 1 采样点示意图

Fig. 1 Scheme of the sampling site

■ —— 预选场址 (Preliminarily selected site of disposal),

▲①—▲④ —— 土壤取样点 (Sampling site of soil),

S3 —— 泉水编号 (Spring number),

#1—#4 —— 探井编号 (Test well number)

①号土壤样:探井底部的褐色含角砾、砂质亚粘土。实验用的试样为泥石流堆积物中的泥土部分,即场址缓冲区潜水渗流途径上的砂、角砾、泥土层。砂为铁质砂岩、灰岩、岩质砂岩和辉绿岩之岩屑等,角砾成分为褐黄色砂岩,泥土层为褐黄色亚粘土。

②号土壤样:灰色含角砾粉砂土,岩土以富含碳质和铁质物为特点,透水性强。

③号土壤样:基岩为二叠系石关组上段(Ps^2)深灰色微晶灰岩、生物碎屑灰岩及钙质板岩等。该③号土为残积成因(Q_1^d),定名为橙黄色砂质亚粘土。

④号土壤样:深褐色含角砾、砂质亚粘土

(Q_1^d),富含腐殖质。角砾成分为铁质砂、碳质粉砂岩、褐黄色细砂岩等,透水性差,该土样为富含腐殖质的粘性土。

岩土样品取回后在室内摊开,自然风干70余天,进行样品的粒径分析和含水率测定,结果列入表1。同时对样品的化学以及矿物组成进行了分析,其分析结果列入表2,表面电荷测量按文献[13]进行,结果列入表3。

实验用的制样水,取自场址东南70 m处的3号泉。该泉水从山脚处溢出,为风化裂隙潜水,具有场址地下水的水化学特征。3号泉水水质分析结果列入表4。

表1 土样粒径和含水率分析结果
Table 1 Granularity and containing water of soil

No.	$w(H_2O)/\%$	$R_{soil}/\%$			
		>10 mm	5~10 mm	2.5~5 mm	<2.5 mm
①	7.74	30	20	30	20
②	2.74	20	10	35	35
③	13.65	5	10	15	80
④	6.57	30	15	25	30

注(Note):实验方法参见文献[14](Experimental method reference to literature [14])

表2 土样的化学组分
Table 2 Chemical composition of soil

化学成分 (Composition)	$w/\%$			
	①	②	③	④
SiO ₂	61.70	55.26	63.94	63.48
TiO ₂	0.76	0.24	0.83	0.59
Al ₂ O ₃	12.66	3.16	15.36	15.00
Fe ₂ O ₃	9.16	4.09	3.80	4.56
FeO	0.53	0.12	1.56	0.92
MgO	2.09	0.59	1.52	1.78
CaO	1.87	19.43	1.13	1.20
MnO	0.20	0.084	0.046	0.050
Na ₂ O	2.21	0.49	0.84	2.52
K ₂ O	2.28	0.40	2.15	2.65
P ₂ O ₅	0.99	13.18	0.087	0.22
H ₂ O ⁺	4.59	2.20	6.10	4.17
H ₂ O ⁻	2.66	1.24	4.61	2.97
有机质(Organism)	0.059	0.047	2.59	2.35
灼烧减量(Mass loss on ignition)	5.94	3.48	8.37	6.93

表 3 土样表面电荷密度(ρ)测定结果
Table 3 Surface electric charge density(ρ) of the soil

No.	$\rho/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$					pH	pHzpc
	正电荷 (AEC)	永久负电荷 (CEC _p)	最大负电荷 (CEC _m)	指定 pH 负电荷 (CEC _x)	可变负电荷 (CEC _v)		
①	81.6	62.4	249.6	224.0(pH=7.00)	187.2	7.25	3.3
②	48.0	81.6	249.6	176.0(pH=7.00)	168.0	7.35	5.0(±0.5)
③	96.0	48.0	128.0	68.0(pH=5.80)	80.0	5.70	3.8
④	89.6	76.0	255.9	166.8(pH=7.00)	179.9	6.85	2.8~3.3

注(Notes): 土样过筛后, 试样粒度小于 0.25 mm (Sample granularity is less than 0.25 mm after sifting out); $\text{CEC}_v = \text{CEC}_m - \text{CEC}_p$

表 4 泉水的化学组成
Table 4 Chemical composition of the fountain

成分 (Composition)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	成分 (Composition)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	成分 (Composition)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	20.38	Cl^-	0.29	总硬度(Total hardness)	135.43
Ca^{2+}	51.05	SO_4^{2-}	61.17	暂时硬度(Temporarily hardness)	115.60
Mg^{2+}	1.93	HCO_3^-	140.96	永久硬度(Permanlut hardness)	19.83
NH_4^+	<0.02	CO_3^{2-}	0.00	总碱度(Total alkalinity)	115.60
HPO_4^{2-}	0.16	NO_2^-	<0.004	r	220 $\mu\text{S}/\text{cm}$
pH	7.50	—	—	—	—

1.4 添加剂的选择

添加剂是指那些以少量的物料加入到基础物料中, 能使基础物料对核素的 K_d 值发生显著增大的某些矿物或化工制品。本工作考虑到极低放废物处置场建造的经济性, 尽量使用当地的某些天然物料, 提出的 8 种添加剂为: (1) 灰黑色疏松状腐殖质(3 号泉附近); (2) 灰黑色碳质砂岩(Ⅱ库山坡含铀岩层风化带); (3) 磷灰岩(采自磷矿坑); (4) 黄铁矿(标本, $\omega > 90\%$); (5) 粉煤灰(取自成都热电厂); (6) Na_2S (化学试剂); (7) Na_2CO_3 (工业纯); (8) 净水剂(AlCl_3 溶液)。

1.5 实验方法

(1) 基础物料实验采用地下水配制的实验示踪液。用稳定 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配置质量浓度为 9.45 mg/L 的锶示踪液, pH 为 6.8。土样的粒径组成为: 小于 0.25 mm 部分占 50%, 0.25~5 mm 部分占 30%, 5~10 mm 部分占 20%。为使各个土样的粒径配制都均匀可比, 过筛后的土样按《四分法》取样后混合而成。称取一定量土样于有盖聚乙烯塑料瓶中, 加入适量的示踪液, 使固液比为 2.5(m/V)。实验中定期搅拌, 73 d

后取上清液测定锶的质量浓度, 按下式计算吸附分配比:

$$K_d = \frac{(\rho_0 - \rho_t)}{\rho_t} \cdot \frac{V}{m}$$

式中, ρ_0 为不加土壤时 Sr 溶液的质量浓度, mg/L; ρ_t 为振荡吸附 t 时间后 Sr 溶液的质量浓度, mg/L; V 为溶液的总体积, mL; m 为土壤样品的质量, g。

(2) 取①—④号实验土样, 每组 11 个样品, 添加剂和土样按一定比例混匀, 其中, 8 种添加剂依次编号为 1—8。第 1, 2, 3 号添加剂分别为 Na_2S , AlCl_3 和粉煤灰, 每组的 1, 2, 3 号试样为双样, 其余实验条件与前节相同。通常认为核素在水-土体系中的吸附平衡时间约为 30 d, 但实际上核素在水-土体系中的吸附平衡是一个长期的动态过程。为了确保吸附完全, 本实验在吸附 73 d 后进行测量。

2 结果和讨论

2.1 基础物料对锶的吸附

基础物料(未加入任何添加剂)的各参数测定结果列入表 5。从表 5 可看出, 4 种基础物料对

Sr 的吸附分配比都不大, K_d 分布在 11.38 ~ 36.20 之间, 均没有超过两个数量级。③号土样的 pH 值小于其它 3 种样品, 呈现弱酸性, 可能是③号土样含粘土较多的原因, 粘土表面富含正电荷胶体。

2.2 添加剂对吸附比的影响

4 组基础物料加入不同添加剂后对铯吸附分配比的影响列入表 6。从表 6 看出:

(1) 大部分添加剂没有提高基础物料对铯的吸附分配比, 只有添加剂 Na_2S 和 Na_2CO_3 作用较为明显, 净水剂、磷灰岩等几种添加剂反而使其吸附分配比降低。

(2) 添加剂 Na_2S 和 Na_2CO_3 使基础物料①号和②号对铯的吸附分配比增大作用大于③号和④号。

(3) 在①号基础物料中, 加入 Na_2S 和 Na_2CO_3 两种添加剂后, K_d 值从 16.5 mL/g 分别增加到 3.07×10^3 和 2.03×10^3 mL/g; 在②号基

础物料中, 加入 Na_2S 和 Na_2CO_3 后, K_d 值从 26.0 mL/g 分别增加到 3.50×10^3 和 2.20×10^3 mL/g, 比没有加添加剂的基础物料均提高了 2 个数量级。由此可见, 在①, ②号基础物料中, 添加 Na_2S 和 Na_2CO_3 能提高基础物料对含铯废物的屏障能力。

(4) 添加剂 Na_2S 对基础物料①号和②号的改良作用大于 Na_2CO_3 , 而添加剂 Na_2S 对基础物料③号和④号的改良作用小于 Na_2CO_3 。

(5) 加入添加剂 Na_2S 后再加入 AlCl_3 , 会使吸附分配比显著降低。表明 AlCl_3 不仅没有增加基础物料的屏障作用, 反而使其屏障性能降低。可见添加剂的选择要十分慎重。

(6) 添加剂 Na_2S 和 Na_2CO_3 对富含腐殖质的④号基础物料的改良作用大大降低, 这与 Sr^{2+} 易与腐殖质配位有关, 不利于生成 SrCO_3 沉淀或被吸附。因此, 在进行基础物料选择时, 应避免富含腐殖酸的土壤作为屏障材料。

表 5 基础物料对铯的吸附

Table 5 Adsorption of Sr on the basic materials

No.	pH	Eh/mV	$\rho(\text{O}_2)^{1)}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$K_d/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
①	7.3	640	2.353	16.5
②	7.3	735	3.922	26.0
③	5.9	663	2.039	11.38
④	7.10	735	3.451	36.20

注(Notes): 1) 高锰酸钾指数(Potassium permanganate index)

表 6 添加剂对吸附铯的影响

Table 6 Effects of the additives on adsorption of Sr

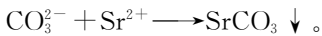
No.	添加剂成分 (Additive composition)	$w/\%$	$K_d/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$			
			①	②	③	④
1	Na_2S	5	$>3.07 \times 10^3$	$>3.50 \times 10^3$	43.41	57.2
		5 ¹⁾	-0.06	-0.008	0.71	-0.07
2	AlCl_3	11	1.96	0.58	3.7	2.22
		21	0.85	>1.02	3.59	0.89
3	粉煤灰 (Coal powder)	25	>11.43	11.68	9.46	14.76
		25	13.46	10.6	8.93	19.23
4	FeS_2 粉(FeS_2 powder)	5	>13.8	12.17	10.21	11.67
5	磷灰岩(Phosphorus ash rock)	20	13.38	11.03	7.92	11.39
6	腐殖质(Humus)	20	14.01	13.0	>11.81	16.16
7	碳质岩(Charry gritstone)	20	18.29	20.76	18.71	19.58
8	Na_2CO_3	5	$>2.03 \times 10^3$	$>2.20 \times 10^3$	1.40×10^3	81.22

注(Notes): 1) 加入 60 mL AlCl_3 (Adding in 60 mL AlCl_3)

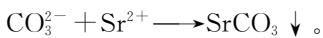
通过以上分析认为,添加剂 Na_2S 和 Na_2CO_3 具有改良特定基础物料对含铯废物屏障的作用,可以作为矿物添加剂加入到填埋场的回填材料中。

2.3 添加剂的作用机理探讨

2.3.1 Na_2S 的作用机理 Na_2S 提高基础物料对 Sr 的屏障能力是由于 Na_2S 的强碱性使岩土颗粒表面负电荷量(CEC)增加,对 Sr^{2+} 吸附作用增强, K_d 值相应增大的缘故。同时, Na_2S 的强碱性还引起水中的 HCO_3^- 转化为 CO_3^{2-} ,促进生成 SrCO_3 沉淀,导致 K_d 值增大。其反应可用下式表示:



2.3.2 Na_2CO_3 的作用机理 Na_2CO_3 添加剂不仅具有强碱性,而且直接提供 CO_3^{2-} 离子。 CO_3^{2-} 离子浓度增大,将促进 SrCO_3 沉淀析出,使 K_d 值显著增大。造成 K_d 值增大的机制有两方面:一是 Sr^{2+} 被岩土中负电性表面吸附;二是在试样 pH 为 10 左右的强碱条件下,发生反应:



同时,在 Na_2CO_3 造成的强碱性条件下,必然促使岩土表面的正电性转化为负电性,从而使阳离子吸附反应大大增加。

3 结 论

(1) 在本实验所选用的 8 种添加剂中,添加剂 Na_2S 和 Na_2CO_3 能够明显提高①号和②号基础物料对铯的吸附能力,满足极低放废物填埋场的屏障要求,可作为地球化学工程屏障设计用添加剂。

(2) 添加剂 Na_2S 和 Na_2CO_3 的作用机理为在碱性或高 CO_3^{2-} 离子浓度下,生成 SrCO_3 沉淀,从而提高物料对 Sr 的吸附分配比。

参考文献:

- [1] 刘元方. 当前核素迁移研究的若干进展[J]. 核化学与放射化学, 1990, 12(1):1-8.
- [2] Sekine K, Muraoka S, Banba T. Progress Report on Safety Research on Radioactive Waste Management for the Period: DE97750707/XAB [R]. Tokyo: Japan Atomic Energy Research Inst, 1997.
- [3] 威瑟斯庞 P A. 世界放射性地质处置[M]. 王 驹, 张铁岭, 郑华铃, 等译. 北京:原子能出版社, 1999: 1-20.
- [4] 周文斌, 史维浚, 金立敏. 地球化学模式程序的原理、分类与功能[J]. 铀矿地质, 1995, 11(4):217-222.
- [5] Thompson J L. Radionuclides in an Underground Environment: DE96011294/HDM [R]. USA: Los Alamos National Laboratory, 1996.
- [6] 李宽良. 水文地球化学热力学[M]. 北京:原子能出版社, 1993:198-204.
- [7] 连会青, 李宽良. 地球化学屏障中添加剂的选择研究[J]. 地质灾害与环境保护, 1999, 10(2):63-67.
- [8] 李宽良, 李书绅, 于乃秀, 等. 环境地球化学工程原理与方法[J]. 成都理工学院学报, 1997, 24(增刊): 9-14.
- [9] 王焰新. 环境地球化学研究进展评述:第四届国际地球化学学术讨论会简要回顾[J]. 地质科技情报, 1997, 16(4):75-77.
- [10] Schuiling R D. Geochemical Engineering[J]. Appl Geochem, 1990, 5(3):251-262.
- [11] 张 东, 李宽良, 康厚军, 等. 铀在特定场址地下水中存在和迁移形态研究及其沉积热力学分析[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(1):43-47.
- [12] 张 东, 傅依备, 李宽良, 等. 某极低放废物处理场地下水中 Sr 迁移形式的热力学分析[J]. 安全与环境学报, 2005, 6:34-36.
- [13] 刘冬碧, 贺纪正, 刘 凡, 等. 中南地区几种土壤表面的电荷特征Ⅲ. 土壤电荷量, 电荷零点(P2C)和净电荷零点(P2NC)[J]. 土壤学报, 1999, 36(3): 361-368.
- [14] 南京水利科学研究院. SL237-1999 土工试验规程[S]. 北京:中国水利水电出版社, 1999.