

冻融法合成 Sr 高效吸附剂硅钛酸钠

郑 宇, 李玉松, 张振涛, 王 雷, 华小辉, 游新锋, 郑文俊, 杨林月

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:“冻融法”合成了高效除 Sr 吸附剂。经扫描电镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)和热重分析(TG)等分析方法对吸附剂进行了形貌及成分表征。考察了吸附剂硅钛酸钠对非放射性模拟废液中 Sr 的去除能力, 验证了硅钛酸钠对放射性废液中⁹⁰Sr 的深度净化能力。实验结果显示, 合成的硅钛酸钠对废液中 Sr 的吸附效果十分出色, 在室温、pH=13 的条件下, 硅钛酸钠对非放模拟废液中 Sr 的吸附 K_d 值超过 10^5 mL/g; 同时所制备的吸附剂具有极强的耐盐性。“冻融法”制备吸附剂过程简单、产量大, 适于工业化生产。

关键词: 吸附; 锶; 冻融法; 吸附剂; 放射性废液

中图分类号: TL941.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2017)06-0454-05

doi: 10.7538/hhx.2017.39.06.0454

Synthesis of High Efficient Absorbent for Sr by Freezing and Thawing Method

ZHENG Yu, LI Yu-song, ZHANG Zhen-tao, WANG Lei, HUA Xiao-hui,
YOU Xin-feng, ZHENG Wen-jun, YANG Lin-yue

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: In this paper, high efficient absorbent for Sr named crystalline silicontitanate was prepared through the “freezing and thawing” method. The morphology and composition of absorbent were characterized by SEM, DSC, TG and other analytical methods. The removal ability of Sr in non radioactive waste liquid was investigated, and the deep purification ability of ⁹⁰Sr in the high salt radioactive waste liquid was verified. When the pH of solution is 13, the crystalline silicontitanate has a very strong adsorption effect to Sr. The K_d value is larger than 10^5 mL/g. And it is indicated that the absorbent has strong salt resistance. The “freezing and thawing” method is simple and has large output. It is suitable for industrial production.

Key words: adsorb; strontium; freezing and thawing; absorbent; radioactive waste liquid

无机离子交换(吸附)法处理放射性废液中的⁹⁰Sr 具有化学稳定性好、热以及辐射稳定性高和对核素选择性高等优点,可以保证较高的分离效果。但是目前所应用的无机离子交换剂也有一

些比较明显的缺点^[1],比如交换容量低、与盐接触粘结等问题。20 世纪 90 年代一种新型的无机离子交换剂结晶钛硅化合物(其理想状态下分子式为 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)由美国 Sandia 国家实

实验室和 Texas A&M 大学的 Anthony 等^[2]联合制备得到,这种水合结晶钛硅酸盐简称 CST,并且纯钛硅酸盐晶体和 Nb 取代的钛硅酸盐晶体(Nb-CST)具有骨架结构^[3]。Marinin 等^[4]通过实验(Ca^{2+} 质量浓度为 17 mg/L, Sr^{2+} 质量浓度为 40 mg/L, 总含盐量 1 g/L)得出结论,在诸多吸附剂中,CST 处理含 Sr 废液时,其吸附分配系数(K_d)为 70 000 mL/g。CST 的吸附分配系数比离子交换树脂 Amberlite 和 Duolite 的略低,但避免了两种离子交换树脂机械强度差等缺点,因此 Marinin 等^[4]总结 CST 是放射性废液中提取 Sr 的理想材料。

1994 年 9 月,CST 由美国万用油品公司进行了商业化生产,并被美国能源部应用于汉弗特的放射性高盐废液处理中,取得较好效果^[5]。

在美国,硅钛酸钠已经得到了工业化的应用,但是仍然属于美国的国家机密,并不对外公开。国内仅清华大学和四川大学有相关研究,而且大多研究的是对 Cs 的去除,对 Sr 的去除很少见到相关文献报道。于波等^[6]用钛酸异丙酯和正硅酸乙酯作为原料,采用溶胶-凝胶法合成了分子式为 $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 的除 Cs 用高硅钛比分子筛孔道结构化合物,在 0.1 mol/L HNO_3 、0.1 g/L Cs 的水溶液中对 Cs 的 K_d 值达到 3.65×10^4 mL/g。张继荣等^[7]用水热法得到粉末状硅钛酸钠固体,测得这种白色固体在 pH=3 的环境中对 Cs 的交换量达到最大为 1.6 mmol/g,表明所制备的这种白色固体可以在酸性水溶液中作为 Cs 的离子交换剂使用。

于波等^[8]的研究表明,所制备的硅钛酸钠具有立方空穴结构,空穴的孔由钛原子和硅原子交替组成,空穴内充满了水分子和电中性的阳离子,所以水分子对硅钛酸钠的孔道结构会起到一定程度的支撑作用;同时在前期的工作中发现水热法具有条件不易控制、合成的吸附剂性能不稳定、产量低等缺点,并不能满足生产需求,所以本工作没有采用水热法合成吸附剂,而拟采用冻融法制备 Sr 吸附剂硅钛酸钠,利用吸附剂中的水在冻融过程中支撑吸附剂孔道结构的特点,合成粉末状样品,并对样品进行吸附能力测试以及相关表征。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

88-1 大功率磁力搅拌器,常州国华电器有限公司;SHB-3 型循环水式多用真空泵真空抽滤器,郑州长城科工贸易有限公司;ORION STAR

AZ11 pH 计,美国 Thermo 公司;BCD-235CMA 冰箱,美的公司;金相显微镜,日本佳能公司;MASTERSIZER2000 型激光粒度分析仪,英国马尔文仪器公司;KYKY-EM3200 型扫描电镜(SEM),北京中科科仪公司;TD3500 型 X 射线衍射仪(XRD),丹东通达公司;Agilent 8800 ICP-MS 分析仪,美国安捷伦公司;Diamond 6300 型热差分析仪,美国 PerkinElmer 公司;LSC-8000 低本底液闪计数仪,日本日立 Aloka 公司。

钛酸四丁酯(分析纯),中国医药集团总公司;正硅酸乙酯(分析纯)、NaOH(分析纯),西陇化工股份有限公司。

1.2 硅钛酸钠的制备

选用正硅酸乙酯和钛酸四丁酯作为原材料制备硅钛酸钠,分子式分别为 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ 。首先将一定量的正硅酸乙酯与钛酸四丁酯混合,然后与乙醇互溶,最后以一定的速率滴加到一定浓度的 NaOH 溶液中,混合液在磁力搅拌器上搅拌一定时间之后,反应得到白色乳状液体。对白色乳状液体进行抽滤,再用去离子水洗涂 3 次,得到白色膏状物。膏状样品经过反复冻、融,再自然干燥,最终得到了粉末状吸附剂样品。

1.3 粉末样品的表征

用金相显微镜对粉末状样品形貌进行初步的观察;通过粒度分析测试样品粒度分布;用差示扫描量热(DSC)和热重分析(TG)曲线分析样品中有有机物残留的含量;通过扫描电镜无标准定量分析估算样品的大概成分并观察其微观形貌;通过 XRD 测试分析样品晶型情况。

1.4 模拟废液的配制

燃料元件制造过程中产生的废液^[9]含盐量大,⁹⁰Sr 含量低(⁹⁰Sr 的放射性活度浓度仅为 112.37 Bq/L),处理难度大;同时还含有 170.1 Bq/L 的 ¹³⁷Cs。为了测试冻融法合成的硅钛酸钠对“高盐低 Sr”放射性废液中⁹⁰Sr 的深度净化能力,同时为了探讨所合成的硅钛酸钠对 Cs 的吸附情况,模拟了燃料元件制造过程中产生的废液,其成分列于表 1。

表 1 非放射性模拟废液成分

Table 1 Contents of non radioactive waste liquid

元素/化学组成	$\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
NH_4NO_3	32
NaNO_3	2.5
Sr	1.0×10^{-2}
Cs	1.0×10^{-2}

1.5 硅钛酸钠的吸附性能测试

首先取若干份 0.4 g 粉末状硅钛酸钠分别投加于不同 pH 的 1 L 非放射性模拟废液中搅拌 5~10 min, 然后取 10 mL 液体样品过超滤膜, 经 ICP-MS 分析, 得出液体样品中剩余 Sr 浓度。根据式(1)计算得出吸附剂的吸附能力 K_d 值, 得出硅钛酸钠吸附 Sr 的合适 pH 值; 然后再取 0.1~1.0 g 的粉末样品投加于调节为合适 pH 值的 1 L 模拟废液中搅拌 5~10 min, 然后取 10 mL 液体过超滤膜, 经 ICP-MS 分析, 得出剩余 Sr 浓度, 根据公式(1)计算出各 K_d 值, 从而得出硅钛酸钠的用量。

$$K_d = \frac{(C_0 - C)}{C} \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 、 C 为吸附前、后 Sr 的浓度; V 为废液体积; m 为所投加的吸附剂质量。

将 3~4 g 聚丙烯腈纤维溶于 35 mL 加热到 90 °C 的 N,N -二甲基酰胺(DMF)中, 向其中投加 20 g 的硅钛酸钠粉末充分搅匀之后, 反复碾压混合, 再用水浸泡、洗涤使混合物硬化并洗去溶剂, 从而得到具有一定机械强度而且耐腐蚀的颗粒状复合吸附剂。复合吸附剂装柱后, 将放射性废液过柱, 并取样经液闪分析得到结果。

2 结果与讨论

2.1 形貌观察与粒度分析

用金相显微镜初步观察所制备吸附剂的形貌图示于图 1。从图 1 可以看出, 粉末状硅钛酸钠样品由颗粒组成, 颗粒作为吸附 Sr 的单元发挥吸附作用。对粉末状硅钛酸钠样品进行粒度分析, 结果示于图 2。由图 2 可知, 所制备的粉末硅钛酸钠表面积平均粒径为 46.103 μm , 体积平均粒径为 148.530 μm 。可以看出, 所制备吸附剂的颗粒粒径很大。

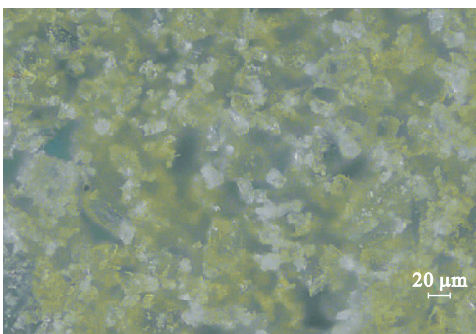


图 1 粉末状硅钛酸钠样品的微观形貌

Fig. 1 Photo of crystalline silicotitanate adsorbent

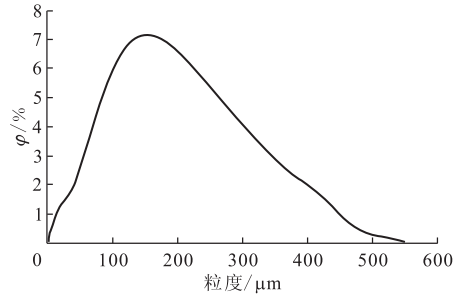


图 2 粉末状硅钛酸钠粒度分布图

Fig. 2 Size of crystalline silicotitanate adsorbent

2.2 粉末状吸附剂的成分分析

所制备的粉末状硅钛酸钠的热差(DSC 和 TG)分析曲线分别示于图 3 和图 4, 升温过程从 50~800 °C, 升温速率为 10 °C/min。由图 3、4 可以看出, 在 100 °C 处有一个明显的吸热峰, 表明样品中的吸附水挥发, 这部分吸附水大约占样品总质量的 12.90%; 在 340 °C 处有一个很弱的放热峰, 应该是由样品中残留的有机物燃烧造成的, 说明所制备的吸附剂中仍含有一定量的有机残留成分; 同时在 320 °C 到 500 °C 有一个失重, 约为 3.36%; 超过 660 °C 放热明显, 由于本实验仅加热到 800 °C, 因此只得到半个峰, 660 °C 为该结晶变化发生的温度, 说明此时样品的晶型发生了改变, 图中失重线表明样品在 800 °C 时失重约 1.41%, 此时剩余质量还有 82.33%, 整个升温过程中样品共计失重 17.67%。

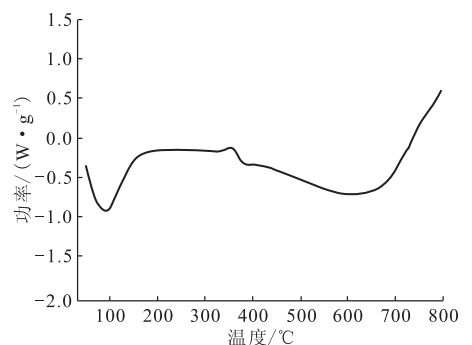


图 3 DSC 分析曲线

Fig. 3 Curve of DSC

扫描电镜无标准定量分析结果示于图 5。由图 5 结果看出, 样品中 O 原子占总原子总数的 49.46%, Na 原子占总原子总数的 15.08%, Si 原子占总原子总数的 12.16%, Ti 原子占总原子总数的 23.30%, H 原子被忽略不计。

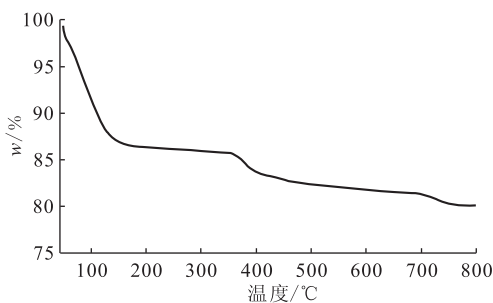


图4 TG 分析曲线
Fig. 4 Curve of TG

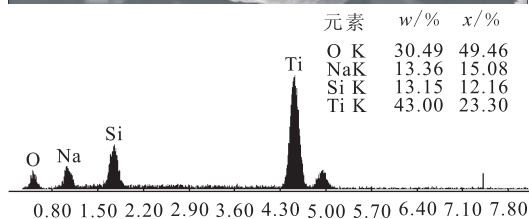
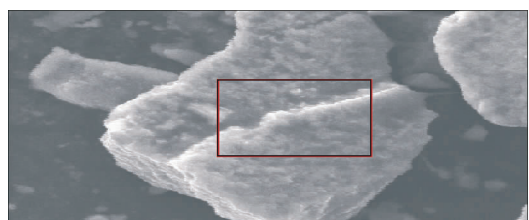


图5 扫描电镜无标准定量分析结果

Fig. 5 SEM of crystalline silicotitanate adsorbent

结合扫描热重曲线可知,加热过程中样品总失重 17.67%,其中吸附水大约占样品总质量的 12.90%,此外还有 4.77%的其它组分。所以经计算推断,所制备硅钛酸钠的化学式大概是 $\text{Na}_4\text{Ti}_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 。

2.3 硅钛酸钠对 Sr 的吸附能力测试

1) pH 值的影响

按照 1.5 节中的实验方法,在 $\text{pH}=2\sim 13$ 的 1 L 非放射性模拟废液中分别加入 0.4 g 吸附剂粉末,搅拌 10 min 后取 10 mL 液体过超滤膜,经 ICP-MS 分析,测得液体中剩余 Sr 浓度。硅钛酸钠在不同溶液 pH 条件下对溶液中 Sr 和 Cs 的去除率示于图 6。从图 6 可以看出,溶液中 Sr 的去除率随着溶液 pH 的升高而提高,这一现象可以从被吸附离子和吸附剂的性质两方面解释^[10]:首先是随着废液 pH 的增大, Sr^{2+} 的水解产物会增多,相对于那些未被水解的离子,羟基金属离子会更容易被吸附到吸附剂的表面上;其次由于吸附剂表面的羟基等官能团所处结构上位置的不同,进而表现出不同的酸碱性,随着溶液中 pH 的变

化,这些表面基团会发生质子化和脱质子化的作用,使得表面电荷性质发生改变,从而改变了吸附剂的吸附性能。所以环境 $\text{pH}>11$ 对于硅钛酸钠吸附 Sr 比较合适。

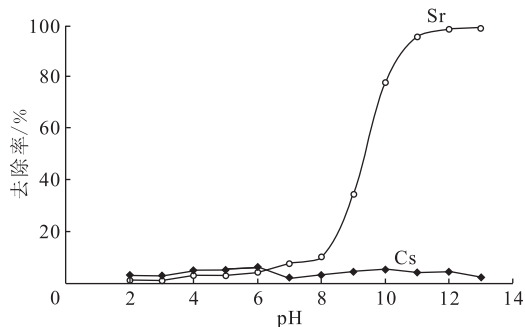


图6 不同 pH 条件下吸附剂对 Sr 和 Cs 的去除率
Fig. 6 Sr and Cs adsorb rate of crystalline silicotitanate adsorbent with different pH

同时从图 6 中也可以看出,溶液中 Cs 的去除率几乎为零,也就是说所制备的硅钛酸钠对废液中的 Cs 无明显吸附效果,这与国内外文献报道的硅钛酸钠在酸性溶液的条件下对 Cs 的吸附情况并不相符。推测可能是由于所选用的废液中盐分含量太高,一价态的 Na^+ 以及 NH_4^+ 浓度非常大,对 Cs^+ 的吸附竞争所致。所以对于本废液中的 Cs 还需开发其他方法进行去除。

2) 吸附剂用量的影响

向若干份 $\text{pH}=13$ 的 1 L 非放射性模拟废液中分别加入质量为 0.1~1.0 g 的硅钛酸钠样品对 Sr 进行吸附,梯度为 0.1 g,搅拌 10 min 后取 10 mL 液体过超滤膜,经 ICP-MS 分析,测得其中剩余 Sr 浓度,结果示于图 7。从图 7 可以看出,向废液中投加 0.5 g 的硅钛酸钠样品能够达到对

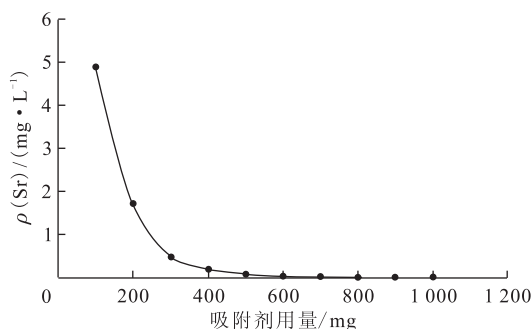


图7 硅钛酸钠用量对废液中 Sr 吸附效果影响
Fig. 7 Effect of mass of crystalline silicotitanate adsorbent on Sr

废液中 Sr 两个数量级以上的去除效果,此时溶液中 Sr 的剩余浓度小于 0.1 mg/L,计算得出硅钛酸钠 $K_d > 10^5$ mL/g。

经过多次重复的非放射性实验发现,所制备的吸附剂吸附 K_d 值均在 10^5 mL/g 以上,高于 Marinin 等^[4]所制备的 CST 对 Sr 的吸附能力 ($K_d = 7 \times 10^4$ mL/g)。

3) 放射性小实验

按照 1.5 节方法造粒并取 17.28 g 复合吸附剂装柱,将其装填在 25 mL 刻度吸管中,制成小型吸附柱,柱体积为 10 mL。过柱废液是含有一定量 ^{90}Sr 的放射性高盐模拟废液 (NH_4NO_3 32 g/L, NaNO_3 2.5 g/L),测得废液初始 pH=11。废液过柱流量为 25 mL/h,即每小时 2.5 个床体积。具体实验结果列于表 2。如表 2 所示,进柱前废液中放射性活度已经很低,经过 125 个柱体积之后,过柱后的废液放射性活度几乎可忽略不计,达到了近零排放的水平。这说明吸附剂对废液中放射性 ^{90}Sr 的深度净化能力非常强,且耐盐性出色,所合成的吸附剂具有极大的应用价值。

表 2 模拟放射性废液过混合吸附剂柱实验结果
Table 2 Results of simulated radioactive waste liquid through compound adsorbent column

进液活度/(Bq · L ⁻¹)	床体积	出液活度/(Bq · L ⁻¹)
20.6	25	低于检测限
78.7	50	9
	75	9
27	85	低于检测限
	125	低于检测限

3 结 论

(1) 选用钛酸四丁酯和正硅酸乙酯制备硅钛酸钠,通过冻融法大量合成了对 Sr 具有高效吸附能力的粉末状吸附剂硅钛酸钠。

(2) 制备的粉末硅钛酸钠表面积平均粒径为 46.103 μm ,体积平均粒径为 148.530 μm ;其吸附水大约占样品总质量的 12.90%,800 $^\circ\text{C}$ 升温过程总失重 17.67%;通过扫描电镜无标准定量分析,结合扫描热重结果推算出硅钛酸钠化学式大概为 $\text{Na}_4\text{Ti}_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 。

(3) 在非放射性实验中所制备的硅钛酸钠的吸附能力随着环境 pH 的升高而升高,向废液中投加 0.5 g/L 的硅钛酸钠就能够达到对 Sr 两个数量级以上的去除效果, $K_d > 10^5$ mL/g;在放射性过柱实验中,所合成的吸附剂对放射性 ^{90}Sr 具有非常强的深度净化能力,且耐盐性出色,废液经处理后达到了近零排放的水平。

参考文献:

- [1] Rout T K, Sengupta D K, Besra L. Flocculation improves uptake of ^{90}Sr and ^{137}Cs from radioactive effluents[J]. Int J Miner Process, 2006, 79 (4): 225-234.
- [2] Anthony R G, Dosch R G, Gu D, et al. Use of silicotitanates for removing cesium and strontium from defense waste[J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33 (5): 2702-2705.
- [3] Larentzos J P, Clearfield A, Tripathi A, et al. A molecular modeling investigation of cation and waste siting in crystalline silicotitanates[J]. Phys Chem B, 2004, 108 (5): 17560-17570.
- [4] Marinin D V, Brown G N. Studies of sorbent/ion-exchange materials for the removal of radioactive strontium from liquid radioactive waste and high hardness groundwaters[J]. Waste Management, 2000, 20(7): 545-553.
- [5] Sung H K. Ion exchange kinetics of cesium for various reaction designs using crystalline silicotitanate, Uop Ionsiv IE-911[D]. Texas: Texas A&M University, 2003.
- [6] 于波,陈靖,朱建新.高钛硅比微孔钛硅分子筛的水热合成及孔道分析[J].稀有金属材料与工程, 2008,37(5):116-119.
- [7] 张继荣,鲍卫民,宋崇立.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.
- [8] 于波,陈靖,宋崇立.新型除铯环境材料硅钛酸钠孔道结构化合物 ($\text{Na}_4\text{Ti}_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$) 合成及结构表征[J].无机化学学报,2003,19(2):119-124.
- [9] 龚树河. CA NDU-6 重水堆燃料元件化工工艺实验研究[C]//中国工程院化工、冶金与材料工程学部第五届学术会议论文集.海南博鳌:中国工程院, 2005:389-392.
- [10] Potgieter J H, Potgieter-Vermaak S S, Kalibantonga P D. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay[J]. Miner Eng, 2006(19): 463-470.