

粘土矿物在核废物处理中的应用

金承黎, 易发成, 李玉香

(西南科技大学, 四川 绵阳 621002)

摘要: 阐述了粘土矿物的结构特性及其作为无机离子交换剂、回填材料等在核废物处理中的应用, 从目前国内外的研究成果来看, 粘土矿物具有广阔的应用前景。

关键词: 粘土矿物; 核废物; 离子交换; 回填材料

中图分类号: X591 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2003)05-0035-04

1 引言

随着科技的发展, 核能不仅在军事上还是在电力等民用工业上都得到了广泛应用, 和平利用原子能已成为当今世界能源开发的一个重要方向。但应用核能的过程中会产生大量的放射性废物, 如何妥善地处置这些核废物, 不使其泄露到生物圈中去, 具有重要的科学意义和社会意义。

核废物是指那些含有放射 α 、 β 和 γ 辐射的不稳定元素并伴随热产生的无用材料, 又称放射性废物, 主要来源于核燃料循环中核设施退役中的各个主要环节。此外在军事、科研、医疗和工业等部门也要产生一些放射性废物。我国将放射性废液按其放射水平分为高、中、低三类, 其放射性浓度分别为 10^{-1} Ci/L、 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ Ci/L、 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ Ci/L。一些半衰期长、毒性大的放射性核素, 如 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 等需经几百年甚至更长的时间才能衰变至无害水平。

目前, 放射性废物的处置普遍采用的是将废物在深地层处置并辅以工程屏障以确保长期安全。工程屏障由内到外包括废物固化体、废物包装容器和回填材料。矿物材料, 尤

其是粘土矿物材料因其多方面的优良性能而在核废物处理中得到重要应用。

2 粘土矿物的微观结构及吸附特性

粘土矿物^[1]除少数为非晶质外, 大多数是由按四面体配位阳离子(Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+})和按八面体配位阳离子(Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+})组合成层状或链状的硅酸盐化合物。层状硅酸盐的基本结构单元是硅氧四面体层和水镁石层或三水铝石八面体层。粘土矿物可分为高岭石类、蒙脱石类及云母类等。高岭石为 1 : 1 型结构, 基本式为 $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, 各单元层间距小, 小分子或阳离子很少有机会进入层际空隙中, 故层际通常不发生离子交换, 而是在粘土的表面和边、角发生。蒙脱石类和云母类粘土均为 2 : 1 型结构, 其基本式为 $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 由于同晶质换, 这两种类型的粘土矿的离子交换除在层面的边、角上发生, 更多是由于层际间的阳离子交换而形成。表 1 列出了部分粘土矿物的物理化学性能。

粘土矿物对核素的吸附表现为物理吸附和化学吸附两种。物理吸附主要是由一些呈

中性的有机、无机分子依靠范德华力被粘土分子吸着于晶层间或多面体层周围的现象,粘土颗粒越细,比表面积越大,吸附能力也越强。对于晶层表面不具(或极少)负电荷的粘土矿物,如高岭石类、伊利石类等矿物产生的吸附主要是范德华力所致。粘土的化学吸附,又称为离子电性吸附。主要指粘土矿物有吸附某些阴离子和阳离子,并把这些离子保持交换状态的能力。交换的离子吸着于矿物多面体层的外围或层间,一般不影响多面体层的内部结构,如蒙脱石类及坡缕石类矿物。

表 1 部分粘土矿物的物理化学性能

物化性能	坡缕石	累托石	凹凸棒石	膨润土
E(K ⁺)	1.4	0.17	2.3	1.34
E(Na ⁺)	1.3	0.35	1.5	98.76
E(Ca ²⁺)	4.4	30.90	5.4	1.29
E(Mg ²⁺)	12.8	1.05	8.5	4.40
CEC /mmol(100g 土) ⁻¹	19.9	36.66	17.7	105.78
吸蓝量 /mmol(100g 土) ⁻¹		49.70	5~10	113.86
胶质价 /ml(15g 土) ⁻¹		54.00		96.27
膨润值 /ml(3g 土) ⁻¹		9.80	11.9	36.20
比表面积 /m ² ·g ⁻¹		245.50	369	9.18

粘土要进行离子交换,则自身应有电荷,其产生电荷的原因有两种^[2]。一种是由于粘土 Si-O 四面体中发生 Si⁴⁺ 被 Al³⁺ 取代,或 Al-O(OH)八面体中的 Al³⁺ 被 Mg²⁺ 等置换,产生过剩负电荷,通过吸附阳离子保持电荷平衡,其吸附中心被称为取代结构吸附活动中心。另一种是多面体断键使断口电荷不平衡而产生多余电荷,这种电荷可随介质 pH 变化而变化,其吸附中心被称为边缘余键吸附活动中心。

3 粘土矿物在放射性废水处理中的应用^[3]

由于粘土矿物对放射性核素优良的离子交换性能而在放射性废水处理中日益得到重视。许多矿物颗粒细小,在水中呈悬游或胶体

状态,再加上其吸附性特性,因此通常用混悬吸着方式处理放射性废水之后再附加絮凝沉淀处理,以使放射性粘土随同凝聚沉淀与水分离。

在放射性废水中,¹³⁷Cs 和⁹⁰Sr 是最常见的剧毒性长寿期裂变产物,加以许多粘土对它们有良好的吸附性,因此在用粘土矿处理放射性废水的研究中对铯、锶的机理研究占有很大的比例。

Jacob 等人和 Sawany 分别研究了粘土矿对 Cs 的吸附机理,认为粘土矿对 Cs 的吸附随不同的阳离子种类而发生很大的变化,同时粘土矿的 C 轴间距和离子交换部位的状态也会随饱和阳离子发生变化,另外其他吸附作用也不容忽视。

粘土矿物对 Sr 的吸附被普遍认为是阳离子交换起决定作用,但是田村对粘土矿物进行加热处理使其表面积增加,并将 pH 调至碱性增加负电荷,亦能有效促进对 Sr 的吸附,而西土井等人将蒙脱土进行碱热处理后对 Sr 的吸附也会增大。

宋金如等^[4]的研究表明,凹凸棒石粘土经 5% 的 HCl 处理和 400℃ 焙烧处理后对铀有良好的吸附效果。

4 粘土矿物在核废液固化中的应用

一些粘土矿物在完成吸附后,晶格层间的 Cs、Sr 等离子不易被其他离子置换或溶解而牢固地保持在其中,故可用粘土矿物来固化核素。

小岛等人^[3]的研究表明,2:1 型的粘土矿物如蛭石和伊利石能固定大量的无载体的 Cs。蛭石在吸附 Cs 后用 1mol/L 的草酸铵浸泡,晶格层间距会收缩,从而使 Cs 固定。伊利石层间的 Cs 把 K 置换后也固定在其中,但容量较小。

K. Sakr 等人^[5]在硅酸盐水泥中加入高岭石土来固化低放废物,尽管水泥的强度因

此有所下降,孔隙率提高,但由于材料的吸附性能提高导致核素的浸出率下降。

李玉香^[6]等研究以凹凸棒石和高岭石等矿物为辅助原料的富铝碱矿渣粘土复合胶凝材料对 Cs、Sr 的吸附和固定,认为该固化基材优于普通的碱矿渣水泥和普通硅酸盐水泥,是理想中、低放核废物的理想固化材料

(见表 2)。究其原因,除粘土矿物的吸附作用外,有学者认为^[7]C-S-H 凝胶具有退化的粘土结构,本身具有较强的吸附和离子交换能力,加入富铝的高岭石后,Al³⁺部分地取代了 C-S-H 中的 Si⁴⁺,进一步提高了固化水平,此外水化产物中的沸石类矿物也发挥着非常重要的作用。

表 2 模拟放射性废物固化体 Sr²⁺、Cs⁺ 的浸出率

水泥品种	核素离子	浸出率/(10 ⁻² ·cm·d ⁻¹)								
		1d	3d	7d	10d	14d	21d	28d	35d	42d
富铝碱矿渣粘土复合胶凝材料	Sr ²⁺	0.59	0.12	0.06	0.03	0.02	0.01	痕量	痕量	痕量
	Cs ⁺	1.56	0.53	0.25	0.12	0.07	0.03	0.02	0.015	痕量
碱矿渣水泥	Sr ²⁺	0.65	0.15	0.08	0.04	0.02	0.01	痕量	痕量	痕量
	Cs ⁺	2.13	0.84	0.56	0.29	0.17	0.10	0.05	0.04	0.03
普通硅酸盐水泥	Sr ²⁺	2.83	1.02	0.60	0.20	0.09	0.05	0.04	0.02	0.01
	Cs ⁺	4.40	2.32	0.92	0.45	0.29	0.17	0.12	0.06	0.04

5 粘土矿物在核废物处理中作为回填材料的应用

回填材料是核废物处理工程屏障中介于废物包装容器和基岩之间的材料,它不仅应具备优良的隔水性和对放射性核素的滞留能力,而且考虑到高放废物的释热和深层地层所赋有的膨胀性,长期的热、机械和化学稳定性及经济性。

膨润土又名斑脱岩、膨土岩,是一种以蒙脱石为主要矿物成分的细粒粘土,常含有少量伊利石、高岭石及其他非粘土矿物杂质。膨润土按化学成分可分为钠质与钙质膨润土两种,一般说来,较之钙质膨润土,钠质膨润土的阳离子交换量高,加热稳定性也较好,在高温下能保持真膨胀性。由于膨润土在吸附性、阻滞性、膨胀性等方面的优良性能,回填材料的研究主要围绕膨润土展开。

瑞典^[8]的一项研究表明,不同的膨润土、石英砂配比混合物在 100MPa 下成型的材料具有极低的渗透性(渗透系数 10⁻⁴m/s),可有效阻滞水分运移和核素迁移。日本的

Ohashi Hiroshi^[9]研究了密实后的粒状蒙脱石中 Cs 的扩散,粘土的粒度越小,阻滞效果也越好。韩国的 Whang Jooho^[10]试验后认为膨润土中的钙离子有利于材料的在水热条件下的长期稳定性。

国内的范智文^[11]以西北粘土为基材,添加膨润土和石墨分别用作吸附改性和热改性,在初始水分为 9%于 70MPa 下成型后材料显示出优良的压实行为、热传导、膨胀特性、吸附性和抗渗透性。苏锡光^[12]测定了西北红泉膨润土对裂变产物 Sr、Cs 及锕系元素 Am、Pu 的扩散系数,表明该材料对上述核素扩散速度缓慢(扩散系数小于 2.45×10⁻¹¹m²/s),有应用前景。

总之,膨润土具有低的扩散系数和高的阻滞效果(表 3)^[13],可以作为放射性废物处置的回填材料。

6 结 语

以上论述表明,粘土矿物具有优良的离子交换特性,可以较好地吸附多种放射性核素离子,并能把所吸附离子固化其中,有效阻

表 3 不同密度的膨润土中 Cs⁺和 Sr²⁺的扩散性能

核素	密度 /kg·m ⁻³	孔隙率 /%	表面扩散系数 /10 ⁻¹³ m ² ·S ⁻¹	阻滞系数 /ml·g ⁻¹
Cs ⁺	1.8	38	2.83±0.75	1166±335
	2.0	31	1.97±0.02	2113±123
	2.2	24	1.91±0.12	2796±171
Sr ²⁺	1.8	38	1.33±0.13	713±258
	2.0	31	1.51±0.15	510±268
	2.2	24	1.34±0.10	846±158

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。再加上粘土矿物资源丰富,经济易得,故应用前景非常广阔。

由于粘土矿物本身强度低,一般不直接作为固化材料,而是作为核废物回填材料或与其他材料一起按一定的比例配合后制成易加工处理并具较高强度和其他优良指标的新型复合材料,如富铝碱矿渣粘土矿物胶凝材料^[6]等。

参考文献:

[1]杨雅秀,张乃娴,等.中国粘土矿物[M].北京:地质出版社,1994.
[2]张维林,王铁军,等.粘土物化性能[M].北京:地质出版社,1992.
[3]王宝贞.放射性废水处理[M].北京:科学出版社,1979.
[4]宋金如,龚治湘,等.凹凸棒石粘土吸附铀的性能研究及应用[J].华东地质学院学报,1998(3).
[5]K. Sakr, M. S. Sayed, N. Hafez. Comparisin

studies between cement and cement-kaolinite properties for incorporation of low-level radioactive wastes. Cem Concr Res, 27(12), 1919 ~ 1926, 1997.
[6]李玉香,钱光人,易发成,等.放射性废物固化材料——富铝碱矿渣粘土矿物胶凝材料的研究[J].核科学与工程,1999(4):12
[7]Glukhovshy V. Y., et. al., High strength slag-alkali cements 7th Int Cong Chem Cem, Vol v, Paris, 1989:164.
[8]Puch, R. and Jacobasson, A., Bentonite-based buffer materials for isolating radioactive waste products at great depth. IAEA-SM-243/22.
[9]Ohashi Hiroshi. et. al., The dependence of diffusion coefficients of tritium and cesium on grain size in compacted montmorillonite, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 506, 1997.
[10]Whang Jooho. et. al., Experimental assessment of non-treated bentonite as the buffer material of a radioactive waste repository, J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., A36(5). 689~714, 2001.
[11]范智文,等.粘土作为高放废物处理回填材料的可行性研究[J].辐射防护,1992(4):7.
[12]苏锡光,等.放射性 Sr、Cs 及钢系元素在膨润土中扩散系数的研究[J].原子能科学技术,1998, (32)5.
[13]Shih-Chin Tsai, Shoung Ouyang, Chun-Nan Hsu, Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite, Applied Radiation and Isotopes 54(2001)209~215.

The Application of Clay Minerals in Disposal of Nuclear Waste

JIN Cheng-li, YI Fa-cheng, LI Yu-xiang

(Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan, China)

Abstract : The structural characteristics and ion exchange properties of clay minerals are introduced. Based on the above mentioned results, the application of the clay minerals in disposal of nuclear waste as inorganic ion exchanger and backfilling material is described in this paper. Experimental results indicated that clay minerals have broad prospects in disposal of nuclear waste.

Key words: Clay mineral; Nuclear waste; Ion exchange; Backfilling material