

吸附材料分离锶的研究进展

梁成强¹ 贾铭椿¹ 杜志辉¹ 王晓伟¹ 门金凤¹ 胡 军²

(1.海军工程大学核科学技术学院,武汉 430033;2.中国人民解放军 92730 部队,三亚 572000)

摘 要 在所有对放射性废水中锶的分离工艺中,吸附法凭借其高选择性、低成本、操作简单等特点,引起了人们的广泛关注。概述了无机吸附剂、有机吸附剂、复合材料吸附剂等不同吸附剂在吸附分离锶方面的研究进展,并分析了各类吸附剂在投入应用前所需解决的问题。

关键词 放射性废水,锶,吸附材料,分离

Research progress of the separation of strontium by adsorption material

Liang Chengqiang¹ Jia Mingchun¹ Du Zhihui¹ Wang Xiaowei¹ Men Jinfeng¹ Hu Jun²

(1.Institute of Nuclear Science and Technology,Naval University of Engineering,Wuhan 430033;
2.Unit 92730 of PLA,Sanya 572000)

Abstract Among all the separation technics of strontium in radioactive waste water,adsorption has attracted people's attention because of its high selectivity,low cost and simple operation.The research progress of different adsorbents,such as inorganic adsorbents,organic adsorbents,and composite adsorbents,on the adsorption and separation of strontium was summarized,and analyzed the problems to be solved before the various adsorbents were put into application.

Key words radioactive wastewater,strontium,adsorption material,separation

2011 年福岛核事故后,大量的未达标放射性废物被排放进海水中^[1]。⁹⁰Sr 作为主要的反应堆裂变产物之一,它的半衰期较长($T_{1/2}=28\text{a}$),会放出 β 射线^[2]。由于其化学性质和 Ca^{2+} 较为相似,因此容易聚集在生物体的骨骼内,并因此对生物体产生长期的 β 射线照射。正是由于长寿期、高溶解性和生物毒性等性能,从海水中分离和去除 ⁹⁰Sr 需要引起特别的关注^[3]。另一方面,对核工业产生的放射性废水处理过程中,将 ⁹⁰Sr 等长寿期核素进行选择性地去除,可以明显减少废水所需控制贮存时间,同时降低对环境的不利影响^[4]。

常见的分离除锶方法有萃取法^[5]、沉淀法^[6]、膜分离法^[7]和吸附法等。其中吸附法主要利用天然或人工制备的吸附剂和锶发生物理和化学(离子交换、络合)作用,从而实现对溶液中锶的分离。相较于其他方法,吸附法的优势在于:工艺设计与操作较为简单,分离成本较低,对锶的选择性分离性能较好,分离速度较快等^[8]。根据吸附剂的种类,可分为无机

吸附剂、有机吸附剂、复合材料吸附剂等。

笔者在概述不同种类吸附剂分离溶液中锶的研究进展基础上,对吸附剂分离溶液中锶的典型应用情况进行了分析,以期对溶液中锶的吸附分离技术发展和吸附材料的研制提供一定借鉴。

1 无机吸附剂

1.1 天然无机吸附剂

天然无机吸附剂主要包括沸石、坡缕石、蛭石、蒙脱石和羟基磷灰石等。其中沸石大部分为碱性水合硅铝酸盐,被广泛用于放射性废水处理。常见的沸石分为 A 类、X 类和 Y 类,其中 A 类沸石的应用效果最好。Xiang 等^[9]测试了 4A 型沸石对 Sr^{2+} 、 Cs^{+} 、 Co^{2+} 的分离纯化性能,并和天然沸石作比较。实验结果表明,4A 型沸石吸附 Cs^{+} 的平衡时间(约 1h)和去除效率(约 90%)与天然沸石相差不大,但其对 Sr^{2+} 和 Co^{2+} 吸附平衡时间较天然沸石而言均从约 3h 缩短至约 40min;当 pH 从 4 变化至 12 时,

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51573208)

作者简介:梁成强(1992-),男,博士研究生,主要研究方向为环境工程。

吸附率从 98.9% 上升至 99.9%。

坡缕石是一种镁铝硅酸盐矿物,又名凹凸棒石,它具有的特殊纤维结构和较多的内孔道,因此比表面积较大。它主要通过发生离子交换和络合反应来完成对锶的吸附,吸附平衡时间约为 72h;吸附过程属于化学吸附,受 pH 和离子强度的影响较大,在酸性条件下的吸附效果不佳;在离子强度为 0.1mol/L 的 NaNO_3 、pH=3 的溶液中,坡缕石对 Sr^{2+} 的吸附率不到 50%^[10]。

冯悦等^[11]研究表明,在 pH=8、 Sr^{2+} 初始浓度为 20mBq/L 的溶液,在室温下,按照 50mL/g 的投加量,蒙脱石和蛭石对 Sr^{2+} 的吸附率分别可达 98.5% 和 96.8%。溶液 pH 在 3~10 范围内变化对吸附效果的影响不明显, Ca^{2+} 在所有共存离子中的竞争吸附作用最强,2mol/L HNO_3 能解吸蒙脱石和蛭石上 98.7% 和 82.7% 的 Sr^{2+} 。用 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 改性蛭石、用 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 改性蒙脱石能使吸附性能提高。

羟基磷灰石(HAP)是骨骼和牙齿的主要组成成分,Yuichi Nishiyama 等^[12]用高温煅烧过的 HAP 处理含 ^{90}Sr 的溶液,最佳煅烧温度为 900℃。煅烧后的 HAP 对 ^{90}Sr 的去除率可超过 90%,饱和吸附容量约为 0.025mmol/g,6~10 是较为适宜吸附的 pH 范围。在 1mmol/L Ca^{2+} 的共存下, ^{90}Sr 的去除基本不受影响,在 100mmol/L Ca^{2+} 的共存下,HAP 对 ^{90}Sr 的去除率降至 30%。

总体来说,天然无机吸附剂的种类有限,吸附效果一般,可以通过化学方法,如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 改性蛭石、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 改性蒙脱石,以及物理方法(高温、高压)的人工改性来改善材料对 ^{90}Sr 的吸附效果。

1.2 人工无机吸附剂

人工无机吸附剂可以根据吸附对象有针对性的进行研发,相对来说可操作性更大。在锶的吸附剂中,目前研究较多的几类人工无机吸附材料分别为烧绿石型金属氧化物、氟金云母、金属硫化物、钛酸盐及钛硅酸盐等。

立方烧绿石型水合氧化物通式为 $\text{A}_{2-m}\text{B}_2\text{O}_{6-w}\text{X}_{1-n}\cdot p\text{H}_2\text{O}$,其中 A 点位是 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等阳离子(离子半径为 0.087~0.151nm),B 点位是 Sb^{5+} 、 Nb^{5+} 等高价态过渡金属离子(离子半径为 0.040~0.078nm),X 点位为 OH^- 或者 O^{2-} ^[13]。烧绿石的骨架结构由 B_2O_6 八面体通过共顶连接而

成,并在特定的方向上形成可供 A_2O 和水合质子迁移的通道,使 A 离子易于和溶液中的其他离子进行交换。通过对 B 位离子进行替换或部分掺杂可以改变通道的大小,从而改变烧绿石对不同半径金属离子的吸附选择性。同时,B 位掺杂还会使晶体结构形成缺陷,增加离子的吸附。张兰等^[13]以 SbCl_3 为原料,通过氧化与控制水解的方法制备出了自掺杂型铋氧化物 $\text{Sb}(\text{III})/\text{Sb}_2\text{O}_5$,这种铋氧化物在 $\text{Sb}(\text{V})$ 比例为 51.2% 的情况下吸附效果最佳,对 Sr^{2+} 的分配系数可达 $6.6\times 10^7\text{ mL/g}$;适宜吸附的 pH 为 3~13,在此范围内吸附率达到 90% 以上,吸附过程更好地符合 Langmuir 吸附模型。邓启民等^[14]研究了水合五氧化二铋(HAP)和水合二氧化锰(HMD)在硝酸环境下对 Sr^{2+} 的吸附性能,发现 HMD 对 Sr^{2+} 基本无吸附能力,而 HAP 在 0.2mol/L 的 HNO_3 溶液中,对 Sr^{2+} 的静态分配系数可达 $6.9\times 10^6\text{ mL/g}$ 。目前,对 B 位离子为 Sb 的烧绿石型氧化物研究较多,其对 Sr^{2+} 的分配系数也较高,是对 Sr^{2+} 选择性吸附效果较为理想的一类材料。

氟金云母一般通过高温熔融冷却析晶制得,是层状硅酸盐,属于单斜晶系。Paulus 等^[15]制备出了氟金云母钠(Na-4-mica),并将其运用于 Sr^{2+} 的选择性吸附。 Sr^{2+} 在通过晶体层结时会引起层结坍塌,Na-4-mica 由此实现对 Sr^{2+} 的捕获;另一方面, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等水合离子半径大于 Sr^{2+} ,较难被束缚在 Na-4-mica 的层结中,从而提升了材料对 Sr^{2+} 的选择性吸附能力。在此基础上,Kodama 等^[16]和 Noh 等^[17]分别制备出了 Na-3-mica 和 Na-2-mica,通过减少层间电荷来减少吸附过程中的阻力,增加吸附速率。Na-4-mica 的吸附平衡时间约为 4 周,Na-3-mica 的吸附平衡时间约为 3d,对 Sr^{2+} 的分配系数也由 $4.72\times 10^3\text{ mL/g}$ (Na-4-mica)增加至 $1.99\times 10^5\text{ mL/g}$ (Na-3-mica)。由于层间电荷密度的减少,不仅导致静电荷力减少,还能促进晶体层结的扩张,从而使离子半径较大的 Sr^{2+} 较易被吸附。因此,可以通过调整层间电荷密度来调整晶体层结的间隙宽度,使氟金云母对 Sr^{2+} 的吸附选择性得以提升。

根据 Lewis 酸碱定理,层状结构金属硫化物中的 S^{2-} 属于软碱离子,它对于软酸离子(如 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 等)的亲合性优于硬酸离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)。因此,金属硫化物吸附性能受中低放废水中常见的共存离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})影响较小。目前研制的几种用于分离 Sr^{2+}

的金属硫化物分别为 KMS-1^[18]、KMS-2^[19]、KTS-3^[20],它们的基本性能如表 1 所示。

表 1 几种典型的金属硫化物吸附性能

名称	分子式	饱和吸附 容量/ (mg·g ⁻¹)	对 Sr ²⁺ 的 分配系数/ (mL·g ⁻¹)
KMS-1	K _{2x} Mn _x Sn _{3-x} S(<i>x</i> =0.5~0.95)	77	1.5×10 ⁵
KMS-2	K _{2x} Mg _x Sn _{3-x} S ₆ (<i>x</i> =0.5~1)	87	1.7×10 ⁶
KTS-3	K _{2x} Sn _{4-x} S _{8-x} (<i>x</i> =0.65~1)	102	3.9×10 ⁷

金属硫化物吸附剂在 pH 为 3~14 的范围内,对 Sr²⁺ 的分配系数均能保持在 10⁴ mL/g 以上,相较于在酸性条件下吸附性能明显变差的金属氧化物,吸附性能更佳。一般的金属硫化物存在着易水解的特性^[21],但 KMS-1、KMS-2、KTS-3 3 种材料中由于形成了 SnS₂ 基团,使 S²⁻ 不会作为自由基暴露出来,从而加强了材料在水环境下的稳定性。3 种材料均具有较宽的晶体层结间隙,Sr²⁺ 在进入晶体层结间隙的阻力较小,同时材料中的软碱离子 S²⁻ 易与 Sr²⁺ 形成较强的化学键,使 Sr²⁺ 在离开晶体层结间隙的阻力较大,从而提升了选择性。在共存离子 Na⁺ 的浓度为 Sr²⁺ 的浓度的 1000 倍时,3 种材料仍能保持分配系数高达 10⁴ mL/g 以上。金属硫化物对 Sr²⁺ 的吸附速率快,选择性能好,受 pH 影响较小,具有较好的应用前景。

钛酸盐的制备方法有多种,常见的方法有溶胶-凝胶法、水热法、固相烧结法、熔融反应法、非晶晶化法、化学共沉淀法、微波水热法等^[22],不同方法制备出的钛酸盐晶体结构和吸附性能存在差异。Srtreat 是一种基于钛酸钠的无机吸附材料^[23],它在 pH>10 的溶液中吸附效果最为理想,对 ⁹⁰Sr 的分配系数能达到 4×10⁴ mL/g。Saito 等^[24]在碱性环境下处理 TiAl₃ 合金晶粒制得了丝状钛酸钠,这种材料具有纤铁矿类型的层构,其中包含 TiO₆ 层和 Na⁺ 层。在大量 Na⁺ 共存的条件下,它依然表现出对 Sr²⁺ 可观的吸附能力,饱和吸附容量约为 2.2mmol/g。但钛酸钠在与盐类长间接接触后会发生粘结,影响吸附效果。四钛酸钾(PTW)和四钛酸钠(STW)是具有特殊层状结构的钛酸盐,Guan 等^[25]测试了 STW 和 PTW 的吸附性能,在室温条件下,材料对 ⁹⁰Sr 的最大吸附容量均超过 100mg/g。斋藤恭一等^[26]对钛酸钠吸附 ⁹⁰Sr 的过程进行了研究,详见图 1。

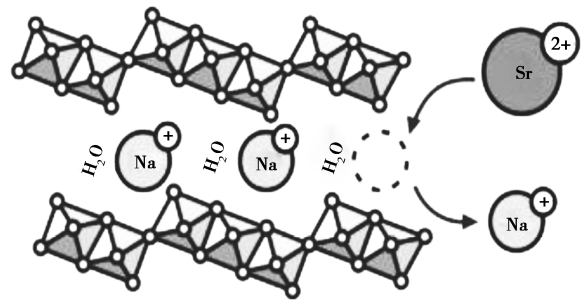


图 1 钛酸钠吸附 ⁹⁰Sr 过程示意图

钛硅酸盐(CST)于 20 世纪 90 年代由美国 Sandia 实验室和 Texas A&M 大学联合制备而得^[27],目前在美国已得到工业化的应用。由于其良好的吸附性能,一直以来都备受研究者的关注^[28-29]。郑宇等^[30]通过冻融法合成了钛硅酸钠,实验结果显示,在 pH=13 的条件下,钛硅酸盐对 Sr²⁺ 的分配系数超过 10⁵,且具有极强的耐盐性,是一种较好的吸附材料。

活性炭、钛纳米管、金属有机框架材料均有高比表面积,良好的孔隙结构,是吸附材料中的研究热点,它们在 ⁹⁰Sr 吸附方面也都有应用,但这类材料对 ⁹⁰Sr 的吸附选择性不佳。

Chegrouche 等^[31]用活性炭吸附水溶液中的 Sr²⁺,考虑了 pH、Sr²⁺ 初始浓度、颗粒大小和温度等各种因素的影响,得到了较优的吸附条件:pH=4,吸附时间 8h,初始 Sr²⁺ 浓度 100mg/L,颗粒大小 270μm,温度 293.15K。其吸附过程符合准一级反应动力学。经过热力学分析得到,在 293.15K 下,活性炭对 Sr²⁺ 的饱和吸附容量为 5.07×10⁻⁴ mol/g;吸附反应在 293.15K 和 333.15K 的吉布斯自由能分别为-36.61kJ/mol 和-41.75kJ/mol,说明活性炭的吸附过程属于物理吸附。

Jungho Ryu 等^[32]通过氢热反应制备出了钛纳米管(TiNTs),并系统评估了其在不同条件下对 Sr²⁺ 的吸附性能。TiNTs 具有纤维类型的纳米级别的孔道,这使其比表面积能达到 200m²/g,它对 Sr²⁺ 的吸附较好地符合准二级反应动力学和 Langmuir 等温模型。TiNTs 对 Sr²⁺ 的饱和吸附容量为 97mg/g,30min 左右即可达到吸附平衡。在所有的共存离子中,Na⁺ 对吸附的影响较小,Ca²⁺ 对吸附的影响较大。通过分离系数的计算可知,TiNTs 对 Sr²⁺ 的吸附选择性略优于 Ca²⁺ (可通过 HCl 进行再生)。

Aguila 等^[33]测试了一种较稳定的 MOFs 材料(MIL-101-SO₃H^[34])对 Cs⁺、Sr²⁺ 的吸附效果,实验发现,材料的吸附平衡时间约为 24h。当溶液中存

在 K^+ 、 Na^+ 等干扰离子时, MIL-101- SO_3H 对 Cs^+ 、 Sr^{2+} 的分配系数下降至 50 mL/g, 略高于其对 K^+ 、 Na^+ 的分配系数 10 mL/g。

2 有机吸附剂

有机吸附剂的基体大部分为聚合物等具有交联结构的高分子, 这类材料较易制备出机械性能较好的类树脂状微球, 从而方便装柱进行废水处理。

壳聚糖中含有大量的氨基和羧基官能团, 经氨基酸改性后可增加因交联反应损失的氨基数量, 另一方面可通过特殊官能团提升对特定离子的选择性^[35]。刘思曼等^[36]研究了经 *L*-丙氨酸改性后的壳聚糖对 Sr^{2+} 的吸附性能, 吸附大约在 80 min 时达到平衡, 在酸性环境下的吸附性能较差, 饱和吸附容量约为 30 mg/g。海藻酸盐是一种天然多糖类高分子, 它可以与金属阳离子(如 Ca^{2+})发生交联反应制备成凝胶微球, 目前广泛用于生物制药、废水处理等科学领域。由于其分子中具有较多羧基和可交换 Ca^{2+} , 因此被广泛用于废水中重金属离子的去除^[37]。高晓雷^[38]通过溶胶-凝胶法制备了海藻酸钙微球, 其对 Sr^{2+} 有较快的吸附速率, 约 3 h 便可达到吸附平衡, 饱和吸附容量约为 2.2 mmol/g, 但吸附容量在 pH 较低时发生明显的降低。大量竞争离子(Na^+ 、 Ca^{2+})存在时, 海藻酸钙的吸附效果会受到影响, 但仍保留一定的吸附能力, 这是由于吸附剂上某些特定的吸附位只能被 Sr^{2+} 占据。Hye-Jin Hong 等^[39]将海藻酸钠微球作为一种从海水中分离 Sr^{2+} 的低成本吸附剂, 海藻酸钠微球表现出了对 Sr^{2+} 不错的吸附性能(≈ 110 mg/g)。除了强酸性条件(pH 为 1~2), 其他 pH 情况对吸附的影响不大。高浓度的 Na^+ (15000 mg/L) 共存对 Sr^{2+} 的吸附反应有着极大的干扰, 会使海藻酸钠对 Sr^{2+} 的吸附量下降约 60%。0.5 mol/L 的 $CaCl_2$ 溶液可用于吸附剂的再生, 再生后的海藻酸钠微球对 Sr^{2+} 仍有 17.8 mg/g 的吸附容量。

将特定的官能团接枝至树脂后制成的有机吸附剂, 可利用其对 ^{90}Sr 的离子交换反应和络合反应实现对 ^{90}Sr 的吸附。冠醚化合物对碱金属及碱土金属阳离子具有良好的选择性络合能力^[4], 是目前萃取法分离 ^{90}Sr 的首选材料, 因此也被作为官能团对吸附材料进行接枝。

Cemal 等^[40]将丙烯酸基团接枝到交联聚酯纤维树脂上, 它对 Sr^{2+} 的吸附满足准二级动力学模型, 属化学吸附。当 Sr^{2+} 的初始浓度由 5.26×10^{-6}

变化至 103.8×10^{-6} 时, 吸附剂的平衡吸附容量由 1.31×10^{-3} mmol/g 增加至 6.661×10^{-3} mmol/g。当溶液 pH 从 3.1 变化至 7.35 时, 吸附率从 6.44% 变化至 31.66%, 最终在 pH=8 的时候到达峰值 33.38%。吸附反应自由能为 12.95 kJ/mol, 表明其为离子交换反应。另外, 还通过实验数据计算出了各吸附条件下的反应焓变、熵变以及吉布斯自由能的变化。

高晓雷^[38]设计将双苯并 18-冠-6 醚接枝到树脂 D564 上, 并将其与市售树脂 DJH003、D001、LSC-100、D113(氢型)、LSC-500 进行比较, 通过吸附性能研究发现吸附量顺序为: D113 (0.16 mmol/g) < D564 树脂骨架冠醚 (0.27 mmol/g) < LSC-100 (2.05 mmol/g) < D001 (2.15 mmol/g) < DJH003 (2.18 mmol/g) < LSC-500 (2.20 mmol/g)。D001、LSC-100、LSC-500、DJH003 吸附较快, 2 h 即可达吸附平衡; D564 树脂骨架冠醚吸附速率慢, 吸附量低。通过对吸附量和吸附速率的综合分析发现, LSC-500、LSC-100、D001、DJH003 是比较好的 Sr^{2+} 吸附剂。

相较于无机吸附剂而言, 有机吸附剂的机械性能较好, 再生能力强, 操作较为简便, 但其耐高温与耐辐照性能较差, 选择性也较差, 对放射性废水处理时容易形成二次废物, 这些问题都是工程实践中必须考虑的问题。

3 复合材料吸附剂

一般来说, 无机吸附剂的颗粒小、机械性能较差, 且成型困难, 不利于固定床操作; 有机吸附剂的选择性吸附性能不佳, 受共存离子影响较大; 复合材料吸附剂则综合利用多种材料各自的优势, 取长补短, 在一定程度上克服了单一材料吸附时的缺陷。

Asadollahi 等^[41]制备出了以多层氧化碳纳米管为基材, 磷钼酸铵为功能材料的复合材料吸附剂 (MWCNTs/AMP)。透射电镜测试发现, AMP 已经很好地贴合在 MWCNT 的表面; 在 AMP 的质量分数为 55% 时, MWCNTs/AMP 表现出更好的吸附能力。这种复合吸附材料对 Sr^{2+} 的饱和吸附容量约为 28.1 mg/g, 吸附平衡时间约为 70 min, 这两个吸附性能指标较 MWCNTs 和 AMP 单体均有明显的改善。

Zhang 等^[42]通过传统水热法制备了一种新型大孔硅基六角结构氧化钨, 其含有位于六角形管道结构的可交换 Na^+ 。在酸性溶液中, Sr^{2+} 在 15 min

中达到吸附平衡,在 $\text{pH}=4$ 时吸附容量最大(Sr^{2+} 初始浓度为 200mg/L ,吸附容量为 8mg/g)。吸附动力学分析满足准二级动力学方程,等温吸附模型满足 Langmuir 和 R-P 模型,在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 La^{3+} 、 Eu^{3+} 共存时的分配系数为 2000mL/g ,在 $\text{pH}=4$ 时表现出了良好的选择性吸附性能。

Hye-Jin Hong 等^[43]制备出的二氧化锰/海藻酸(MnO_2/ALG)复合材料微球含有 16.1% 的 MnO_2 和 7% 的 ALG,将 MnO_2 固定在 ALG 微球上,使其拥有更加紧密的内部结构。 MnO_2/ALG 对 Sr^{2+} 的吸附主要通过 ALG 来实现,少部分 Sr^{2+} 被 MnO_2 所吸附。由于增强了吸附剂对水中 Sr^{2+} 相对于 Na 的选择性,并且增加了 Sr^{2+} 的吸附, MnO_2/ALG 复合材料微球在处理海水的实验中相较于 ALG 微球对 Sr^{2+} 的去除效率提高了 4 倍(42%),饱和吸附容量约为 100mg/g 。另一方面,由于 MnO_2/ALG 复合材料微球有着更加致密的内部结构,达到吸附平衡所需时间为 70min ,而 ALG 微球仅需约 10min 。另外,Hye-Jin Hong 等^[44]还制备出了海藻酸钠/ Fe_3O_4 用于复杂体系下 Sr^{2+} 的去除,为了克服海藻酸钠微球应用的缺点,增加了 ALG 和 Fe_3O_4 的含量,从而降低了微球溶胀率(由 12% 降至 4%),使其具有更好的机械性能。这种复合材料吸附剂对 Sr^{2+} 的吸附容量约为 400mg/g ,且当 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 K^+ 等离子共存时也表现出对 Sr^{2+} 的选择性吸附性能。 Ca^{2+} 会严重影响 Sr^{2+} 的吸附, $0.01\text{M}\text{Ca}^{2+}$ 可以使吸附剂对 Sr^{2+} 的分离因子由 3.7 变至 2.4,在处理海水的实验中对 Sr^{2+} 的去除率可达 60% 。

Pan 等^[45]对溶胶-凝胶法制备的壳聚糖微球进行表面印迹处理,并将绿坡缕石负载于其中,合成了复合型高分子微球进行 Sr^{2+} 的选择性分离。结果发现,吸附效果受 pH 的影响较大,当 $\text{pH}=0$ 时,相对吸附率为 80.9% ,随着 pH 的升高吸附率逐渐下降至 5% ,饱和吸附容量为 12.9mg/g 。这种高分子离子印迹材料具有较高的再生能力,可用于环境样品中痕量 Sr^{2+} 的富集。

一般来说,为了方便进行吸附柱操作,复合吸附材料会被制备成类树脂球状。但 Saito 等^[46]研制出以尼龙-6 为基体,钛酸钠为主要活性物质的纤维复合材料,这种材料在 2013—2015 年间用于福岛第一核电站的放射性废水处理,其对 ^{90}Sr 的吸附性能优于 SrTreat 和传统的颗粒型吸附剂,平衡吸附容量约为 SrTreat 的两倍,这为复合吸附材料的开发提

供了一条新思路。

4 结论

国内外研究人员针对除铯吸附剂开展了大量研究,各类吸附剂的性能仍有改善的空间。良好的吸附剂不仅需要有良好的机械性能、耐高温和耐腐蚀性能,对铯有较快的吸附速率,而且对铯要有较强的选择性吸附性,能以减小常量共存离子对铯分离效果的影响。下面针对性地阐述几种特定材料在下一阶段可以考虑的研究方向:

(1)烧绿石型材料可以进行低价态的金属元素掺杂,这样不仅能调节结构中通道的大小从而达到所需的选择性,还能增加材料的吸附位,提升吸附容量。

(2)通过调节层间电荷密度来调整 Na-mica 的孔道结构,制备出吸附速率更快、选择性能更好的 Na-mica。

(3)金属硫化物的整体吸附性能较好,可作为活性物质负载至赋型材料上制备成复合吸附材料,可尝试实际工程应用的可能性。

(4)通过不同方法制备的钛酸盐和钛硅酸盐的吸附性能相差较大,可以在制备条件方面多做尝试和探索。

(5)海藻酸盐本身对 Sr^{2+} 就有一定的选择性吸附能力,还能利用其与 Ca^{2+} 的交联反应作为赋型材料,是铯吸附材料中的研究热点,但如何在不影响材料机械性能的情况下降低其形成凝胶球溶胀率的问题仍未得到解决。

一般来说,无机吸附剂机械性能较差,有机吸附剂的选择性较差、吸附容量较小,生物吸附剂吸附效果受环境影响较大。因此,目前吸附材料的研制需要着重考虑以下几点:

(1)在不影响材料稳定性的前提下,利用物理改性和化学改性的手段,针对性地提升现有吸附材料的性能。

(2)在保证交换容量和经济效益的同时,考虑材料的机械性能等工程应用中的重要指标,以便更好地投入工程使用。

(3)中低放废水中铯的含量远低于 Na^+ 、 Ca^{2+} 等共存离子,应加强材料的选择性能,提高材料的利用率。

(4)可联合膜分离法等处理工艺,解决单一吸附材料处理能力受限制的问题。

(5)复合吸附材料可针对性地改善单一材料的

短板,根据工程应用需求做出相应的改变。但复合吸附材料的制备过程较为繁琐,探寻简单有效的方法制备出经济实用且对 Sr^{2+} 具有高选择性的复合材料,是当下的研究热点。

参考文献

- [1] Alexander Sachse, Aurelie Merceille, Yves Barre, et al. Macroporous LTA-monoliths for in-flow removal of radioactive strontium from aqueous effluents: application to the case of Fukushima[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 164: 251-255.
- [2] 王宝贞. 放射性废水处理[M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [3] Michael E Kitto, Joseph C Marrantino, Eileen M Fielman, et al. Long-term monitoring of radioactivity in fish from New York waters [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2015, 146: 44-50.
- [4] 高杰, 叶钢, 陈崧岩, 等. 高放废液除铯技术的研究进展[J]. 原子能科学技术, 2013, 47(6): 912-919.
- [5] Bezhin N A, Dovhyi I I, Lyapunov A Y. Sorption of strontium by sorbents on the base of di-(tertbutylcyclohexano)-18-crown-6 with use of various diluents[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 311: 317-322.
- [6] Pacary V, Barré Y, Plasari E. Method for the prediction of nuclear waste solution decontamination by coprecipitation of strontium ions with barium sulphate using the experimental data obtained in nonradioactive environment[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88(9): 1142-1147.
- [7] Jia F, Li J F, Wang J L, et al. Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation[J]. Annals of Nuclear Energy, 2017, 103: 363-368.
- [8] 高晓雷, 郭探, 张慧芳, 等. 吸附法分离提取铯的研究进展[J]. 中国矿业, 2011, 20(12): 104-107.
- [9] Xiang H F, Fang F, Chun H L, et al. Removal of Cs^+ , Sr^{2+} , and Co^{2+} ion from the mixture of organics and suspended solids aqueous solutions by zeolites[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2017, 49: 556-561.
- [10] 黄凤羽, 易发成, 王哲. 坡缕石对 $\text{Sr}(\text{II})$ 的吸附热力学研究[J]. 原子能科学技术, 2016, 50(5): 783-788.
- [11] 冯悦, 李兵, 廖家莉, 等. 蛭石和蒙脱石对 Sr 的吸附性能[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(4): 231-236.
- [12] Yuichi Nishiyama, Tadashi Hanafusa, Jun Yamashita, et al. Adsorption and removal of strontium in aqueous solution by synthetic hydroxyapatite[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, 307: 1279-1285.
- [13] 张兰, 尉继英, 赵璇, 等. 自掺杂型铈氧化物材料的制备、表征及其对 $\text{Sr}(\text{II})$ 的吸附性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(10): 1923-1930.
- [14] 邓启民, 李茂良, 程作用. 水合二氧化锰(HMD)和水合五氧化二铈(HAP)用于 HNO_3 溶液中 Sr、Cs、Zr、Ru、Se、Ce 和 Sm 的去除研究[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(1): 46-51.
- [15] Paulus W J, Komarneni S, Roy R. Bulk synthesis and selective exchange of strontium ions in $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ mica[J]. Nature, 1992, 357(6379): 571-573.
- [16] Kodama T, Harada Y, Ueda M, et al. Selective Exchange and Fixation of Strontium Ions with Ultrafine Na-4-mica [J]. Langmuir, 2001, 17(17): 4881-4886.
- [17] Noh Y D, Komarneni S, Mackenzie K J D, et al. Highly charged swelling micas of different charge densities: synthesis, characterization, and selectivity for Sr and Ba[J]. Separation & Purification Technology, 2013, 104(5): 238-245.
- [18] Manos M J, Ding N, Kanatzidis M G. Layered metal sulfides: exceptionally selective agents for radioactive strontium removal[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2008, 105(10): 3696-3699.
- [19] Mertz J L, Fard Z H, Malliakas C D, et al. Selective removal of Cs^+ , Sr^{2+} , and Ni^{2+} by $\text{K}_{2x}\text{Mg}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ ($x=0.5-1$) (KMS-2) relevant to nuclear waste remediation [J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(10): 2116-2127.
- [20] Sarma D, Malliakas C D, Subrahmanyam K S, et al. $\text{K}_{2x}\text{Sn}_{4-x}\text{S}_{8-x}$ ($x=0.65-1$): a new metal sulfide for rapid and selective removal of Cs^+ , Sr^{2+} and UO_2^{2+} ions [J]. Chemical Science, 2016, 7(2): 1121.
- [21] Dungey K E, And M D C, Pennerhahn J E. Structural characterization and thermal stability of mos_2 intercalation compounds [J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(8): 2152-2161.
- [22] Zhang Y, Li G, Liu J, et al. Synthesis of hierarchical hollow sodium titanate microspheres and their application for selective removal of organic dyes [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2018, 528: 109.
- [23] Lehto J, Brodtkin L, Harjula R, et al. Separation of radioactive strontium from alkaline nuclear waste solutions with the highly effective ion exchanger SrTreat [J]. Nuclear Technology, 1999, 127(1): 81-87.
- [24] Saito T, Zhang M, Rahul D Kavthe, et al. Dealloying-oxidation technique as a powerful synthetic tool for sodium titanate nanowires with high ion-exchange ability [J]. Chemistry Letters, 2017, 46(12): 1825-1827.
- [25] Guan W, Pan J M, Ou H X, et al. Removal of strontium(II) ions by potassium tetratitanate whisker and sodium trititanate whisker from aqueous solution: equilibrium, kinetics and thermodynamics [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 167(1): 215-222.
- [26] 斎藤恭一, 小島隆, 浅井志保. 繊維に接ぎ木した高分子鎖に絡めた無機化合物を利用する放射性物質の除去 [J]. Bunseki Kagaku, 2017, 66(4): 233-242.
- [27] Anthony R G, Dosch R G, Ding G, et al. Use of silicotitanates for removing cesium and strontium from defense waste [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, 33(11): 2702-2705.
- [28] Zhao X, Meng Q, Chen G, et al. An acid-resistant magnetic Nb-substituted crystalline silicotitanate for selective separation of strontium and/or cesium ions from aqueous solution

- [J].Chemical Engineering Journal,2018.
- [29] Chitra S,Kalavathi S,Mani A G S,et al.Optimization of Nb-substitution and Cs/Sr ion exchange in crystalline silicotitanates (CST)[J].Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry,2013,295(1):607-613.
- [30] 郑宇,李玉松,张振涛,等.冻融法合成 Sr 高效吸附剂硅钛酸钠[J].核化学与放射化学,2017,39(6):454-458.
- [31] Chegrouche S, Mellah A, Barkat M. Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies [J]. Desalination, 2009, 235:306-318.
- [32] Jungho Ryu, Soonhyun Kim, Hye-Jin Hong, et al. Strontium ion (Sr^{2+}) separation from seawater by hydrothermally structured titanate nanotubes: removal vs. recovery[J].Chemical Engineering Journal,2016,304:503-510.
- [33] Aguila B,Banerjee D,Nie Z,et al.Selective removal of cesium and strontium using porous frameworks from high level nuclear waste [J]. Chemical Communications, 2016, 52 (35): 5940-5942.
- [34] Zhou Y X,Chen Y Z,Hu Y,et al.MIL-101- SO_3H : a highly efficient bronsted acid catalyst for heterogeneous alcoholysis of epoxides under ambient conditions[J].Chemistry-A European Journal,2015,20(46):14976-14980.
- [35] 刘法邦.印迹氨基酸-壳聚糖的制备及选择性吸附微量 Co、Mn 离子行为研究[D].武汉:海军工程大学,2015.
- [36] 刘思曼,文荏,宾胜男,等.L-丙氨酸改性壳聚糖对 Sr^{2+} 吸附性能研究[J].绵阳师范学院学报,2015,34(8):73-79.
- [37] 梁成强,贾铭椿,杜志辉,等.交联海藻酸-亚铁氧化镍钾复合离子吸附剂的制备及其对 Cs^+ 吸附性能研究[J].原子能科学技术,2017,51(6):982-987.
- [38] 高晓雷.吸附与萃取法分离提取铯及其机理研究[D].青海:中国科学院大学,2014.
- [39] Hye-Jin Hong,Jungho Ryu,In-Su Park,et al.Investigation of the strontium ($\text{Sr}(\text{II})$) adsorption of an alginate microsphere as a low-cost adsorbent for removal and recovery from seawater[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 165: 263-270.
- [40] Cemal Ozeroglu,Ozden Dorukoz Bilgic.Use of the crosslinked copolymer functionalized with acrylic acid for the removal of strontium ions from aqueous solutions[J].Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2015,305(2):551-565.
- [41] Asadollahi N,Yavari R,Ghanadzadeh H.Preparation, characterization and analytical application of stannic molybdophosphate immobilized on multiwalled carbon nanotubes as a new adsorbent for the removal of strontium from wastewater[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2015, 303 (3):2445-2455.
- [42] Zhang X X, Wu Y, Wu H, et al. Adsorption behaviors of strontium using macroporous silica based hexagonal tungsten oxide[J].Science China Chemistry,2016,59(5):601-608.
- [43] Hye-Jin Hong, Byoung-Gyu Kim, Jeongsik Hong, et al. Enhanced Sr adsorption performance of MnO_2 -alginate beads in seawater and evaluation of its mechanism[J].Chemical Engineering Journal,2017,319:163-169.
- [44] Hye-Jin Hong, Hyeon Su Jeong, Byoung-Gyu Kim, et al. Highly stable and magnetically separable alginate/ Fe_3O_4 composite for the removal of strontium (Sr) from seawater [J].Chemosphere,2016,165:231-238.
- [45] Pan J M,Yan Y S,Li C X,et al.Preparation of surface ion-imprinted attapulgite-supported polymer and its adsorption behaviors of $\text{Sr}(\text{II})$ [J].Chinese Journal of Reactive Polymers, 2008,17(1-2):55-65.
- [46] Kyoichi Saito,Takashi Kojima,Shiho Asai.Removal of radioactive substances using inorganic compounds entangled by polymer chain grafted onto fiber[J].Bunseki Kagaku,2017, 66:234-242.

收稿日期:2018-09-20

修稿日期:2018-11-06

(上接第24页)

- [43] Pan L J,Pu L,Shi Y,et al.Synthesis of polyaniline nanotubes with a reactive template of manganese oxide[J]. Advanced Materials,2010,19(3):461-464.
- [44] Mahmoudian M R, Alias Y, Basirun W J. Effect of narrow diameter polyaniline nanotubes and nanofibers in polyvinyl butyral coating on corrosion protective performance of mild steel [J].Progress in Organic Coatings,2012,75(4):301-308.
- [45] Deshpande P P, Vathare S S, Vagge S T, et al. Conducting polyaniline/multi-wall carbon nanotubes composite paints on; low carbon steel for corrosion protection: electrochemical investigations[J].Chemical Papers,2013,67(8):1072-1078.
- [46] Kumar A M,Gasem Z M.Effect of functionalization of carbon nanotubes on mechanical and electrochemical behavior of polyaniline nanocomposite coatings[J]. Surface & Coatings Technology,2015,276:416-423.
- [47] Zhang L, Ma H Y, Cao F, et al. Nonaqueous synthesis of uniform polyaniline nanospheres via cellulose acetate template [J].Journal of Polymer Science Part a Polymer Chemistry, 2012,50(5):912-917.
- [48] Mostafaei A, Nasirpour F. Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: synthesis, characterization and corrosion protection performance of corrosion protection performance of conducting paints [J]. Progress in Organic Coatings,2014,77(1):146-159.
- [49] 冯辉霞,许鸿善,谭琳.聚苯胺/二氧化硅复合薄膜的制备及其防腐性能[J].材料导报 B,2016,30(6):19-22.
- [50] Moraes S R,Huertavilca D,Motho A J.Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions[J].Progress in Organic Coatings,2003, 48(1):28-33.
- [51] Garcigallgos J C, Martingullon I, Cones J A, et al. Effect of carbon nanofillers on the performance of electromechanical polyaniline based composite actuators[J]. NanoTechnology, 2016,27(1):1-22.

收稿日期:2018-08-17