

文章编号:0253-9950(2009)04-0230-07

# 蛭石和蒙脱石对 Sr 的吸附性能

冯悦<sup>1</sup>, 李兵<sup>1</sup>, 廖家莉<sup>1,\*</sup>, 张东<sup>2</sup>, 赵军<sup>2</sup>,  
伍姣姣<sup>1</sup>, 文炜<sup>1,2</sup>, 杨远友<sup>1</sup>, 刘宁<sup>1</sup>

1. 四川大学 原子核科学技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064;  
2. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

**摘要:**研究了蛭石、蒙脱石对 Sr 的吸附行为及各种实验条件对吸附的影响。结果表明,在室温下, pH=8, 初始浓度  $C_0=20$  MBq/L 的  $Sr^{2+}$  溶液, 保持液固比为 50:1 (mL:g) 不变时, 蛭石和蒙脱石对  $Sr^{2+}$  的去除率分别达 96.8% 和 98.5%; 在相同条件下, 其适宜吸附的 pH 范围均为 3~10, 吸附平衡时间分别为 2 h 和 15 min;  $Ca^{2+}$  对蛭石和蒙脱石的吸附影响均较大; 而 2 mol/L  $HNO_3$  能分别将 82.7% 和 98.7% 的  $Sr^{2+}$  从蛭石和蒙脱石上解吸下来。蛭石经  $[Ag(NH_3)_2]^+$  和 1 mol/L HCl 改性, 吸附率有所提高,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  的改性能提高蒙脱石的吸附性能; 高温改性却使蛭石和蒙脱石的吸附性能变得更差。此外, 还用 X 衍射分析谱 (XRD) 对改性前后的蛭石和蒙脱石进行了解析, 并初步分析了改性后蛭石和蒙脱石吸附性能发生变化的原因。

**关键词:**蛭石; 蒙脱石;  $Sr^{2+}$ ; 吸附

中图分类号: X771; X78; O647.314 文献标志码: A

## Adsorption of Strontium by Vermiculite and Montmorillonite

FENG Yue<sup>1</sup>, LI Bing<sup>1</sup>, LIAO Jia-li<sup>1,\*</sup>, ZHANG Dong<sup>2</sup>, ZHAO Jun<sup>2</sup>,  
WU Jiao-jiao<sup>1</sup>, WEN Wei<sup>1,2</sup>, YANG Yuan-you<sup>1</sup>, LIU Ning<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology, Ministry of Education;  
Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;  
2. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang 621900, China

**Abstract:** The adsorption of  $Sr^{2+}$  by vermiculite and montmorillonite and the effects of experimental conditions were investigated. The results show that more than 96.8% and 98.5% of the total  $Sr^{2+}$  can be adsorbed by the vermiculite and montmorillonite from pH=8  $Sr^{2+}$  solution of 20 MBq/L ( $C_0$ ) at room temperature, respectively. The equilibrium of adsorption by vermiculite and montmorillonite was achieved within 2 h and 15 min severally, and the optimum pH both ranged from 3 to 10. More than 82.7% and 98.7%  $Sr^{2+}$  can be desorbed by 2 mol/L  $HNO_3$  solution from the vermiculite and montmorillonite. The adsorption rate of  $Sr^{2+}$  by vermiculite and montmorillonite will decrease in presence of coexistent  $Ca^{2+}$ , while modified by  $[Ag(NH_3)_2]^+$  and 1 mol/L HCl can improve the adsorption abilities of vermiculite for  $Sr^{2+}$ , but decreased by high temperature. As for montmorillonite, modified by  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  can

收稿日期: 2008-07-01; 修订日期: 2009-01-12

作者简介: 冯悦 (1985-), 女, 四川绵阳人, 硕士研究生, 环境科学专业

\* 通讯联系人: 廖家莉, 副研究员, 放射化学专业, liaojia1970@yahoo.com.cn

improve adsorption, however, by  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  and high temperature can decrease. Additionally, the modified vermiculite and montmorillonite were analyzed by X-ray diffractometer system (XRD). The results show that the spectra of the modified vermiculite or montmorillonite are different from that of the original one.

**Key words:** vermiculite; montmorillonite;  $\text{Sr}^{2+}$ ; adsorption

随着核科学技术的发展以及核能的利用,核废物处理成为了当今世界上重大环境问题之一。 $^{90}\text{Sr}$  是核裂变产物中重要的放射性核素,在核裂变产物中产额高,且是纯  $\beta$  辐射体,具有高度亲骨性,从放射毒理学来说,是危害最大的成分之一<sup>[1]</sup>,因此在放射性废物处置中受到特别关注<sup>[2-3]</sup>。目前,含放射性 $^{90}\text{Sr}$  废水的处理方法主要有共沉淀法、溶剂萃取法、吸附法、反相萃取色谱法<sup>[1]</sup>。对于高放废液主要用蒸发浓缩法等,中低放废液则主要用共沉淀法、吸附法等,而其中吸附法由于操作工艺简单,吸附剂机械、热和辐照稳定性强及选择性好等优点而具有较广阔的发展前景<sup>[4]</sup>。选择一种适宜的无机离子吸附剂来对 $^{90}\text{Sr}$  进行回收、去除,是使其达到排放标准的有效途径之一。

蛭石和蒙脱石均为层状硅酸盐,其晶体结构都是由 3 个基本结构层组成的结构单元层堆置而成,每个结构单元层中,上下两基本层均为硅氧四面体,中间为铝水层,其中有部分  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$ 、部分  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  置换,所以产生了永久性负电荷,从而具有较强的吸附性和离子交换性<sup>[5-7]</sup>。我国蛭石和蒙脱石资源都相当丰富,且成本低廉<sup>[8-9]</sup>,因此将他们用于中低放或极低放废液中对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附研究,具有一定的现实意义。

国内外已经有将蛭石和蒙脱石用于吸附的文献报道<sup>[10-11]</sup>,但大多数是将其用于重金属离子和有机物的吸附,而用于  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附鲜有报道。本工作拟研究蛭石和蒙脱石对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附行为,系统考察 pH、吸附时间、 $\text{Sr}^{2+}$  浓度、吸附剂用量、共存离子等条件对其吸附率的影响,以期为处理含有 $^{90}\text{Sr}$  的中低放或极低放废液提供有益的参数,也为蛭石和蒙脱石的进一步开发和应用提供新的思路。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

PHS-3C 精密酸度计,上海雷磁仪器厂;BH1217 弱  $\alpha$ 、 $\beta$  测量仪,北京核仪器厂;HZQC

恒温空气浴振荡器,哈尔滨市东明医疗仪器厂;802 型离心沉淀器,上海手术器械厂;BS201S 数字显分析天平,德国 Sartorius 公司,感量 0.000 1 g。

$^{90}\text{SrCl}_2$  溶液 ( $3.67 \times 10^4$  MBq/L,无载体, $^{90}\text{Sr}$  与  $^{90}\text{Y}$  达到平衡),美国 LEA 公司,用 pH=3 的  $\text{HNO}_3$  稀释后备用;实验所用试剂除非特别说明均为国产分析纯,实验用水为去离子水。

### 1.2 蛭石、蒙脱石的采集和制备

蛭石购自河北省石家庄市某蛭石矿,使用前经风干、破碎,过 40~500 目筛,密封保存备用。蛭石化学成分列入表 1。

表 1 蛭石的化学成分

Table 1 Chemical analysis of vermiculite

成分(Components)	w/%	成分(Components)	w/%
$\text{SiO}_2$	49.33	$\text{TiO}_2$	0.94
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16.11	$\text{P}_2\text{O}_5$	0.056
$\text{MgO}$	16.60	$\text{H}_2\text{O}$	5.23
$\text{CaO}$	2.44	$\text{Na}_2\text{O}$	1.36
$\text{FeO}$	1.64	$\text{MnO}$	0.046
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6.27	S	0.014

蒙脱石购自浙江,使用前经风干,球磨机破碎,过 100 目筛,封存备用。其化学成分如下: $w(\text{SiO}_2) = 66.7\%$ ,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 28.53\%$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}) = 4\%$ ,其他含量小于 1%。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 吸附剂改性

(1) 酸、盐改性:将一定浓度的改性试液加入到装有蛭石或蒙脱石的烧杯中,控制液固比为 300:1(mL:g),在室温下搅拌 1 h 后静置 24 h,然后经多次离心、水洗、干燥后密封保存于试剂瓶备用。

(2) 高温改性:称取一定量蛭石或蒙脱石于坩埚,并放入马沸炉,以  $100\text{ }^\circ\text{C/h}$  的速率升温到  $500\text{ }^\circ\text{C}$  或  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,恒温灼烧 1 h 后,取出,放入干燥器备用。

**1.3.2 吸附实验** 取一定粒径、一定量的蛭石或蒙脱石于 50 mL 锥形瓶中,加入一定 pH 和浓度的  $\text{Sr}^{2+}$  溶液,在设定温度下置于恒温空气浴振荡器震荡吸附,待吸附平衡后,移取 5 mL 液体于离心管在 4 000 r/min 下离心 15 min 后,取 2 mL 上清液在低本底  $\alpha$ ,  $\beta$  仪上测其放射性,其实验结果以吸附率  $R^{[12]}$  和吸附量  $Q$  表示。

$$R = (1 - C/C_0) \times 100\%$$

$$Q = (\rho_0 - \rho)V/m$$

上式中,  $C_0$ ,  $C$  分别为吸附前后溶液中 Sr 的放射性活度浓度, MBq/L;  $\rho_0$ ,  $\rho$  为吸附前后  $\text{Sr}^{2+}$  质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;  $R$  为吸附率, %;  $Q$  为吸附量,  $\mu\text{g/g}$ ;  $V$  为吸附溶液的体积, mL;  $m$  为蛭石或蒙脱石的质量, mg。

## 2 结果和讨论

### 2.1 pH 对吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的影响

pH 对吸附的影响示于图 1。由图 1 可见,无论是蛭石还是蒙脱石, pH 对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附均有显著影响,表现为吸附率随着溶液 pH 的不同而有显著不同。在  $\text{pH} < 3$  的条件下,吸附率随着 pH 的升高而显著增加,蛭石和蒙脱石的吸附率分别由 48.8% 和 61.9% 上升到 86.3% 及 88.6%; 而  $\text{pH} > 3$ , 两者的吸附率均无明显变化。这可能是因为蛭石和蒙脱石对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附通过离子交换进行,在高酸度条件下,溶液中存在大量的  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^+$  会和  $\text{Sr}^{2+}$  产生竞争吸附,占据吸附剂的吸附位,并且  $\text{H}^+$  的有效水合离子半径比  $\text{Sr}^{2+}$  要小,因此在酸性较高的条件下,吸附剂对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附效果差。另外,对于蛭石来说,由于大量  $\text{H}^+$  的存在,降低了蛭石表面负电荷,减弱了对阳离子的静电吸附能力,故吸附率升高。考虑实际废液需要,本实验选取  $\text{pH} = 8$ 。

### 2.2 接触时间对吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的影响

接触时间对吸附的影响示于图 2。由图 2 可知,蛭石和蒙脱石对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附速度均较快。在 0~15 min,蛭石和蒙脱石对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附率迅速上升,分别达到了 58.2% 和 79.9%。此后,蒙脱石的吸附基本趋于平衡;而蛭石在 15~120 min,吸附率进一步提高,120 min 后,吸附率达到 75.4% 后再逐渐趋于平衡。本实验吸附时间设定为 2 h,以保证蛭石和蒙脱石能完全达到吸附平衡。

### 2.3 液固比对吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的影响

液固比( $r(\text{l/s})$ )对吸附的影响示于图 3。由

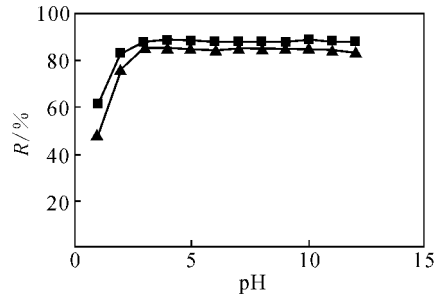


图 1 pH 对吸附的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption

$C_0 = 20 \text{ MBq/L}$ ,  $r(\text{l/s}) = 300 \text{ mL/g}$ ,  $t = 2 \text{ h}$

▲——蛭石(Vermiculite), ■——蒙脱石(Montmorillonite)

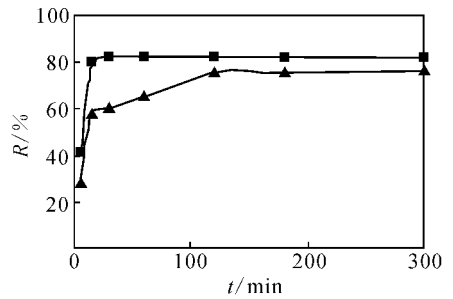


图 2 接触时间对吸附的影响

Fig. 2 Effect of contact time on adsorption

$C_0 = 20 \text{ MBq/L}$ ,  $\text{pH} \approx 8$ ,  $r(\text{l/s}) = 300 \text{ mL/g}$

▲——蛭石(Vermiculite), ■——蒙脱石(Montmorillonite)

图 3 可知,蛭石和蒙脱石对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附率都随着液固比的减小而增大,当液固比降低至 50 mL/g 时,分别达到其最大吸附率 96.8% 和 98.5%。这可能是由于在一定的吸附时间内,随着液固比的减小,吸附剂在溶液中与  $\text{Sr}^{2+}$  的碰撞几率变大,从而提高了吸附率。考虑到实验的操作方便,实验中均取液固比为 300 mL/g,溶液体积( $V$ )为 15 mL。

### 2.4 蛭石粒径对吸附的影响

蛭石粒径对吸附的影响示于图 4。由图 4 可知,粒径对蛭石吸附 Sr 有一定影响,但并不显著。当蛭石粒径从 380  $\mu\text{m}$  减小至 150  $\mu\text{m}$  时,对 Sr 的吸附率仅由 84.2% 增加到 87.9%;粒径进一步减小,即使到 500 目筛时,吸附率基本保持不变。

### 2.5 温度对吸附的影响

温度对吸附的影响示于图 5。由图 5 可知,在 0~50  $^{\circ}\text{C}$ ,温度对蛭石和蒙脱石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的影响并不明显。这说明温度不是影响吸附的主要因素,在本实验条件下, $\text{Sr}^{2+}$  的吸附反应焓变绝对值

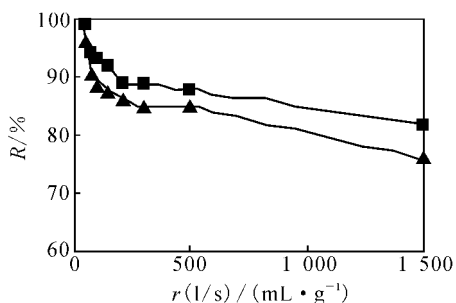


图 3 液固比对吸附的影响

Fig. 3 Effect of the proportion of liquid and solid on adsorption

$r(l/s) = 50 \sim 1500 \text{ mL/g}$ ,  $\text{pH} = 8$ ,  $t = 2 \text{ h}$ ,  $V = 15 \text{ mL}$

▲——蛭石 (Vermiculite), ■——蒙脱石 (Montmorillonite)

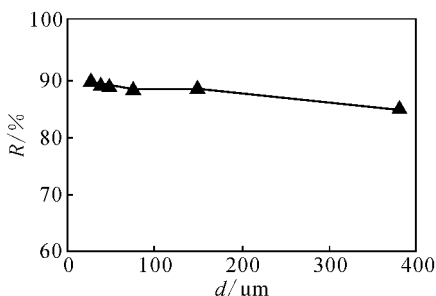


图 4 蛭石粒径对吸附的影响

Fig. 4 Effect of vermiculite size on Sr adsorption by vermiculite

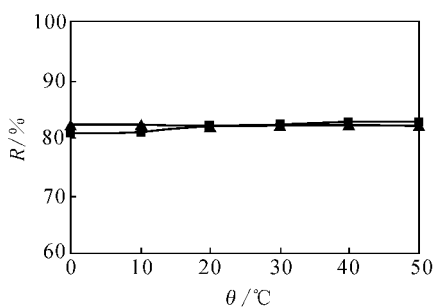


图 5 温度对吸附的影响

Fig. 5 Effect of temperature on adsorption

$C_0 = 20 \text{ MBq/L}$ ,  $\text{pH} \approx 8$ ,  $r(l/s) = 300 \text{ mL/g}$ ,  $t = 2 \text{ h}$

▲——蛭石 (Vermiculite), ■——蒙脱石 (Montmorillonite)

较小,因此,本实验都在室温下进行。

### 2.6 $\text{Sr}^{2+}$ 初始活度浓度对吸附的影响

在 $^{90}\text{Sr}$  初始活度浓度( $C_0$ )为  $0.2 \sim 200 \text{ MBq/L}$  时,考察了  $C_0$  对吸附的影响,结果示于图 6。由图 6 可知,当  $C_0$  从  $0.2 \text{ MBq/L}$  增加到  $1 \text{ MBq/L}$  时,蛭石对 Sr 吸附率由  $58.2\%$  上升到  $93.6\%$ ,

进一步增大  $C_0$ , 吸附率开始下降,当其增至  $200 \text{ MBq/L}$  时,吸附率下降到  $73.6\%$ ; 同样地,在  $C_0$  为  $0.2 \sim 5 \text{ MBq/L}$  时,蒙脱石对 Sr 的吸附率随着  $C_0$  增加由  $81.2\%$  上升到  $95.5\%$ , 而增大  $C_0$  到  $200 \text{ MBq/L}$  时,吸附率下降到  $84.2\%$ , 这可能与放射性物质在低浓度时与常量物质不同的吸附行为有关。

蛭石和蒙脱石吸附 Sr 的过程都可用 Langmuir 吸附等温式来描述,故其吸附过程为一个单分子吸附过程。由不同初始质量浓度 Sr 对吸附影响的实验数据,按 Langmuir 吸附等温方程处理,结果示于图 7, 8。再经直线拟合,求得蛭石对 Sr 的吸附等温方程式为:  $1/Q = 5.0184/\rho_0 + 0.1505$ , 相关系数  $r = 0.9997$ ; 蒙脱石对 Sr 的吸附等温方程为  $1/Q = 3.996/\rho_0 - 0.0818$ , 相关系数  $r = 0.9998$ 。

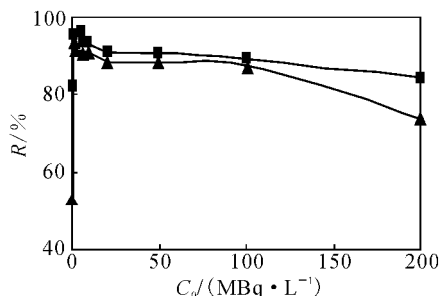


图 6  $\text{Sr}^{2+}$  初始活度浓度对吸附的影响

Fig. 6 Effect of  $C_0$  on adsorption

$r(l/s) = 300 \text{ mL/g}$ ,  $\text{pH} \approx 8$ ,  $t = 2 \text{ h}$

▲——蛭石 (Vermiculite), ■——蒙脱石 (Montmorillonite)

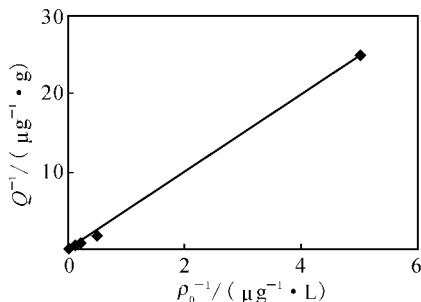


图 7 蛭石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的 Langmuir 吸附等温式

Fig. 7 Langmuir isotherm of

Sr adsorption by vermiculite

### 2.7 共存离子对吸附实验的影响

参照某地地下水离子浓度,其中  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等共存阳离子质量浓度分别

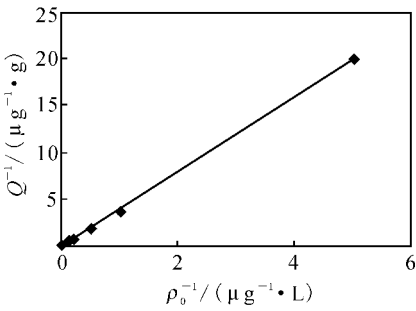


图 8 蒙脱石吸附 Sr 的 Langmuir 吸附等温式  
Fig. 8 Langmuir isotherm of Sr adsorption by montmorillonite

为 0.8, 3, 40, 0.02, 0.02 mg/L, 考察了不同浓度共存阳离子对蛭石和蒙脱石吸附 Sr<sup>2+</sup> 的影响, 结果列入表 2。从表 2 可知, Ca<sup>2+</sup> 对吸附 Sr<sup>2+</sup> 的影响最大, 这是由于 Sr<sup>2+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 是同一主族元素, 性质相似, 且二者离子半径相近, 故存在着竞争吸附; Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 对吸附也有一定影响, 并且离子浓度越大, 影响越大; Fe<sup>3+</sup> 对吸附并没有明显影响。

表 2 共存离子对吸附的影响

Table 2 Effect of coexistence ions on adsorption

共存离子 (Coexistence ions)	$\rho / \rho_{\text{ground}}$	$R / \%$	
		蛭石 (Vermiculite)	蒙脱石 (Montmorillonite)
无共存离子 (No coexistence ions)		86.6	86.6
K <sup>+</sup>	1	86.6	88.2
	1 000	81.6	74.9
Na <sup>+</sup>	1	86.6	88.2
	1 000	83.2	73.3
Ca <sup>2+</sup>	1	73.3	88.2
	1 000	46.6	66.6
Fe <sup>3+</sup>	1	84.9	88.2
	1 000	83.2	86.6
Mg <sup>2+</sup>	1	86.6	86.6
	1 000	78.2	76.6

注 (Note):  $\rho_{\text{ground}}$  某地下水中相同离子的质量浓度 (Mass concentration of the same ion in groundwater)

### 2.8 解吸

不同试剂对 Sr<sup>2+</sup> 的解吸效率 ( $R'$ ) 列入表 3。

由表 3 可知, HNO<sub>3</sub> 对 Sr<sup>2+</sup> 的解吸效果较好, 且受体积和浓度的影响, 在相同浓度下, 体积越大, 解吸率越大, 而在相同体积条件下, 浓度越高, 解吸率越大; 10% 的柠檬酸和饱和的 EDTA 对 Sr<sup>2+</sup> 解吸率均不高, 这可能是由于它们对 Sr<sup>2+</sup> 的解吸主要通过络合作用完成, 而蛭石或蒙脱石对 Sr 的吸附是由离子交换、静电吸附及材料中化学基团的络合作用等几种相互作用耦合完成, 解吸剂对 Sr 的络合作用与吸附材料对 Sr 的作用是一个竞争过程, 当络合强于吸附时, 则对 Sr 的解吸较明显, 当络合能力小于蛭石或蒙脱石对 Sr 的吸附作用时, 其解吸效果就差。

表 3 不同试剂对 Sr<sup>2+</sup> 的解吸效率

Table 3 Desorption of Sr<sup>2+</sup> by vermiculite and montmorillonite

解吸液 (Desorption solution)	$c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$V / \text{mL}$	$R' / \%$	
			蛭石 (Vermiculite)	蒙脱石 (Montmorillonite)
HNO <sub>3</sub>	0.5	5	56.6	53.6
		10	67.3	72.1
	1	5	64.5	67.4
		10	79.9	82.8
	2	5	82.7	93.4
		10	97.3	98.7
柠檬酸 (Citric acid)	10%*	5	48.9	17.3
		10	53.3	78.9
EDTA	饱和 (Saturation)	5	51.5	26.8
		10	64.4	80.1

注 (Note): \*, 质量分数 (Mass fraction)

### 2.9 改性吸附剂对 Sr<sup>2+</sup> 的吸附

对吸附材料进行改性后用于吸附实验, 其结果列入表 4。由表 4 可知, 不同的改性方法对吸附剂吸附 Sr<sup>2+</sup> 的影响不同。

为了解改性后吸附材料的结构变化对吸附效率的影响, 用 X 射线衍射分析法对改性前后蛭石和蒙脱石层间结构的变化进行了分析, 结果示于图 9—12。

由图 9 和图 10(a)、图 11 和图 12(a) 分析可知, 用盐酸改性的蛭石和蒙脱石, 其 001 面衍射峰的衍射强度显著增强, 这可能是由于盐酸使蛭石和蒙脱石层间杂质被洗脱, 使层间有序度得到提高, 对 Sr<sup>2+</sup> 的进入更为有利, 因此 1 mol/L HCl 改性后的蛭石和蒙脱石都使吸附率增加明显。

表 4 改性蛭石和蒙脱石对 Sr<sup>2+</sup> 的吸附效果

Table 4 Effect of modification vermiculite and montmorillonite on Sr<sup>2+</sup> adsorption

改性条件 (Modification condition)	c/ (mol · L <sup>-1</sup> )	R/%	
		蛭石 (Vermiculite)	蒙脱石 (Montmorillonite)
未改性(No modification)		86.3	87.1
HCl	1	92.3	93.7
	2	88.3	93.6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	87.5	87.2
	1	88.0	87.2
MgCl <sub>2</sub>	0.1	87.1	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.1		86.4
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>		92.2	86.6
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>		86.7	89.4
高温改性* (Modified by temperature)		83.0	86.4

注(Note): \*, 蛭石为 500 °C, 蒙脱石为 450 °C (Vermiculite; 500 °C, montmorillonite; 450 °C)

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 改性后的蛭石和蒙脱石的吸附率均有提高, 但其原因不尽相同。由图 10(b), 12(b)可知, 以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 改性的蛭石, 其 001 面衍射峰的衍射强度略有减小, 但层间距却有一定程度的增大, 这可能是由于(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在加热干燥过程中的挥发、分解, 疏松了层间孔道所致, 从

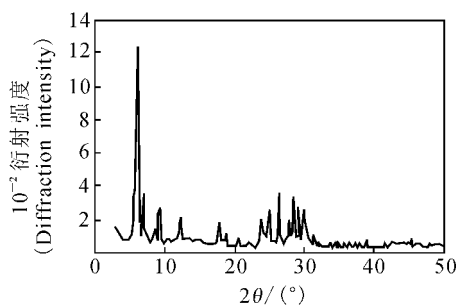


图 9 原蛭石的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of vermiculite

而提高了吸附率; 001 面峰的相对衍射强度减弱, d<sub>001</sub> 减小, 且在 2θ = 8.5° 处出现一相对强度较大的峰, 说明有新的物相生成, 而该物相可能有助于增大蒙脱石的比表面积, 从而提高了吸附率。

[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 改性后的蛭石对 Sr<sup>2+</sup> 的吸附也得到了明显改善, 这可能是由于 [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 改性的蛭石其层间引进的 Ag<sup>+</sup> 与 Sr<sup>2+</sup> 离子半径相近 (Ag<sup>+</sup> 半径为 0.115 nm, Sr<sup>2+</sup> 半径为 0.126 nm), 所以易进行离子交换, 从而提高了吸附率; 而另一方面, 由 XRD 图谱可以看出, 其结构发生了明显改变, 形成了新的晶型, 可能这种变化也有利于 Sr<sup>2+</sup> 的吸附。[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 改性后的蒙脱石对 Sr<sup>2+</sup> 的吸附却不利, 由图可知, 001 面峰的衍射强度大大减弱, 2θ 增大, d<sub>001</sub> 减小, 推测原蒙脱石的晶相组成被破坏, 这种破坏阻碍了吸附。

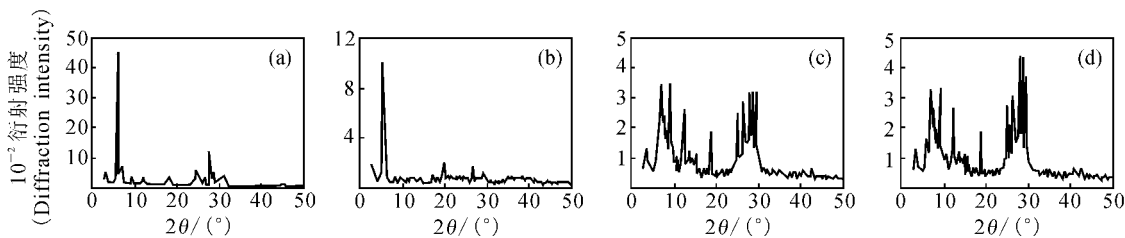


图 10 改性蛭石的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of the modified vermiculite

改性条件 (Modification condition): (a)——HCl, (b)——(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (c)——[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, (d)——[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

450 °C 高温改性后的蒙脱石, 001 面峰的位置无显著的变化, 但是其衍射强度急剧下降。这是因为, 450 °C 的高温, 可以去除结构通道中的表面水, 使孔结构变得更疏松多孔, 层间有序度降低, 不利于其表面的吸附。

### 3 结 论

(1) 室温下, pH = 8, C<sub>0</sub> = 20 MBq/L 的 Sr<sup>2+</sup> 溶液, 保持液固比为 50 mL/g 时, 蛭石对 Sr<sup>2+</sup> 的吸附率达 96.8%, 吸附反应在 2 h 内达到

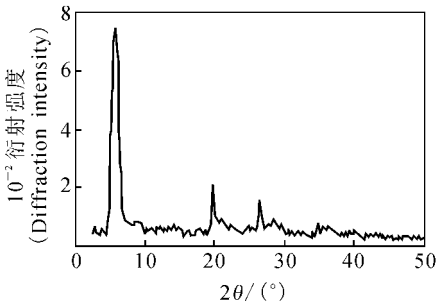


图 11 原蒙脱石的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of montmorillonite

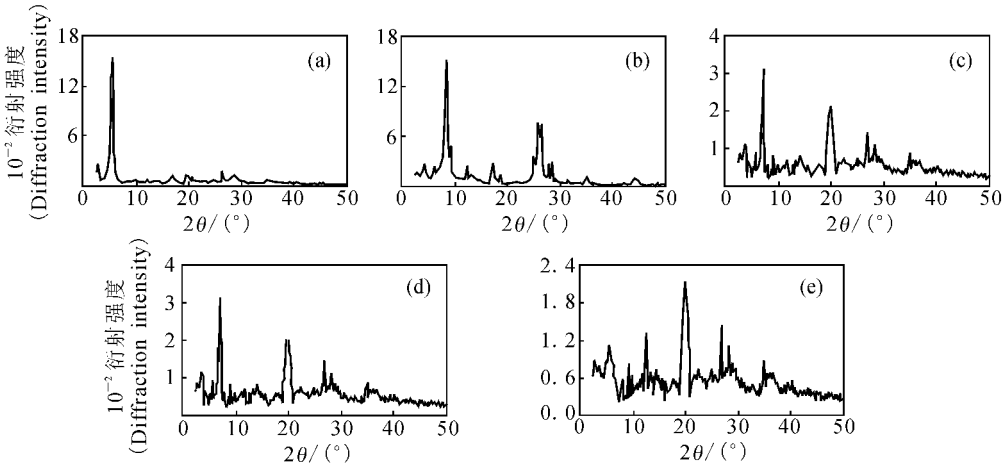


图 12 改性蒙脱石的 XRD 图谱

Fig. 12 XRD patterns of the modified montmorillonite

改性条件 (Modification condition): (a) — HCl, (b) —  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  
(c) —  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , (d) —  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , (e) —  $450\text{ }^\circ\text{C}$

平衡, 反应温度为  $0\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ , 适宜吸附的 pH 为  $3\sim 10$ 。

(2)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  改性蛭石对吸附有明显改善, 高温改性不利于吸附。

(3)  $\text{HNO}_3$  对  $\text{Sr}^{2+}$  的解吸效果较好,  $2\text{ mol/L}$  的  $\text{HNO}_3$  能分别将  $82.7\%$  和  $98.7\%$  的  $\text{Sr}^{2+}$  从蛭石和蒙脱石上解吸下来。

在实验条件下, 蛭石和蒙脱石对  $\text{Sr}^{2+}$  表现了较好的吸附性能。由于我国蛭石和蒙脱石资源丰富、成本低, 可考虑用于实际低浓度的含  $\text{Sr}^{2+}$  放射性废液的处理。

## 参考文献:

- [1] 赵经涌. 辐射效应与职业危害防治[M]. 北京: 原子能出版社, 1995: 250.
- [2] Tits J, Wieland E, Muller C J, et al. Strontium Binding by Calcium Silicate Hydrates[J]. J Colloid Inter Sci, 2006, 300: 78-87.
- [3] 何龙海, 翁锡瑞, 杨大助, 等. 冠醚萃取法从高放废液中去除铯[J]. 核科学与工程, 1994, 14(4): 350-353.
- [4] 于波, 陈靖, 朱晓文, 等. 从酸性高放废液中去除 $^{137}\text{Cs}$ 的研究进展[J]. 原子能科学技术, 2002, 36(1): 51-57.
- [5] 郭继香, 袁存光, 郑参军, 等. 用蛭石吸附法脱除污水中的重金属[J]. 石油大学学报, 1998, 22(2): 60-63.
- [6] 刘福生, 彭同江, 张建洪. 蛭石改性处理研究评述[J]. 矿产综合利用, 2002, 4(2): 24-27.
- [7] 史英霞, 郭亮天, 张津生, 等. 实验室产生的含 $^{137}\text{Cs}$ 废水的处理[J]. 辐射防护通讯, 2001, 21(6): 30-32.
- [8] 胡光锁, 李政一. 废水处理中蛭石的研究进展[J]. 北京工商大学学报, 2006, 24(3): 13-16.
- [9] 郝小非, 杨卉芄, 王虎. 膨润土在废水处理中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2008, 2(1): 22-25.
- [10] 李虎杰, 膨润土对重金属离子的吸附作用[J]. 中国矿业, 2005, 14(2): 44-46.
- [11] 谭光群, 李晖, 彭同江. 蛭石对重金属离子吸附作用的研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2001, 33(3): 58-61.
- [12] 廖家莉, 杨远友, 罗顺忠, 等. 固定化少根霉吸附 $^{241}\text{Am}$ 的研究[J]. 核化学与放射化学, 2002, 24(4): 227-230.