文章编号: 1008-1542(2008)01-0007-04

$K_2O \cdot 4TiO_2$ 晶须与锶离子的交换及浸沥性能

郭志红[1], 蒋武锋[2], 凌云汉[3], 高静娜[1], 白新德[3]

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北石家庄　050018; 2 河北理工大学冶金与能源学院, 河北唐山　063009; 3. 清华大学材料科学与工程系, 北京　100084)

摘　要: 为了探索高放废物的处理方式, 笔者用固相合成法制备了 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 晶须, 并以该物质作为载体, 研究在不同介质、不同温度下与锶的离子交换情况和浸出性能。利用 XRD, SEM 对载体的物相和形貌进行了表征, 利用 ICP-AES 测定离子交换量和浸出量。结果表明: 控制合适的条件可以合成具有高长径比的四钛酸钾晶须; 载体的交换量随着交换温度的提高而增大, 在实验条件下交换量最高可达 93%; 交换后进行高温固定是必要的, 最佳焙烧温度为 500 ℃, 交换样品在整个 pH 值范围内都具有较低的浸出率。

关键词: 四钛酸钾; 离子交换; 锶; 固化

中图分类号: TG146.4　　文献标识码: A

Ion exchanging and leaching properties of strontium by potassium tetratitanate whisker

GUO Zhi-hong[1], JIANG Wu-feng[2], LING Yun-han[3], GAO Jing-na[1], BAI Xin-de[3]

(1. College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. College of Metallurgy and Energy, Hebei Polytechnic University, Tangshan Hebei 063009, China; 3. Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to separate Sr^{2+} from the high irradiation waste, potassium tetratitanate whisker as ion-exchanger was synthesized by solid phase method. The ion exchange capacity for strontium was tested and their stabilities were studied. X-ray diffraction and electron microscopy (SEM) were used to study the crystal phases and the morphology. Exchanging and leaching amounts were tested by ICP-AES under different media and temperatures. The result indicated that the potassium tetratitanate fiber can be prepared by solid phase method, the exchanging rate is improved as the temperature increases, the maximal exchanging rate reaches to 93%, the immobility treatment is necessary, and the feasible immobile temperature is 500 ℃. The immobilized material is stable in the whole pH range.

Key words: potassium tetratitanate whisker; ion-exchanger; strontium; immobilization

在环境问题日益严重的今天, 高放废物(HLW)的处理、处置问题引起人们的高度重视。目前 HLW 的处理方法有 2 种: 一种是分离-嬗变, 把长寿命、高放射性的锕系核素嬗变成短寿命或稳定核素后进一步固化处理; 另一种是直接固化处理, 选择稳定性很高的固化介质, 长期固定这些核素[1]。澳大利亚地质学家 RINGWOOD 等发明了人造岩石(synroc) 固化法, 利用矿物学上类质同相替代, 人造岩石几乎把所有的放射性核素包容进的晶相结构中获得安全处置[2]。1994 年, 印度学者 MUTHURAMAN 等曾经提出将自蔓

收稿日期: 2007-08-22; 修回日期: 2007-12-11; 责任编辑: 冯　民
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(16776617)
作者简介: 郭志红(1980-), 女, 河北邢台人, 硕士研究生, 主要从事冶金和材料教育与科研方面的研究。

延高温合成技术应用于固化放射性核废物[3]。1998 年俄国学者 BOROVINSKAYA 等提出采用 Fe_2O_3 作为氧化剂, 利用自蔓延高温合成反应制取钙钛矿($CaTiO_3$) 固化锶核素[4]。而钛酸钾作为离子交换剂是在 20 世纪 80 年代末由芬兰的 KARI SAARI 提出的[5], 至今已有长足的发展。研究人员对钛酸钾的合成以及溶解和离子交换反应的离子浓度的测定进行了深入研究[6,7], 姬成林等对聚钛酸钾交换膜的性能进行了研究[8]。

笔者采用直接固化法, 利用 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 作固化主体, 通过离子交换的方法使锶占据主体中的钾的位置, 从而达到处理核废料的目的, 交换所得的钛酸锶是一种潜在的新型电子材料。

1 实验部分

1.1 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 晶须载体的合成

钛酸钾晶须化学式为 $K_2O \cdot nTiO_2$, 式中 n 可以为 1, 2, 4, 6, 8。本实验要合成 $K_2O \cdot 4TiO_2$, 俗称四钛酸钾, 属无机聚电解质。图 1 为四钛酸钾的晶体结构图, 在四钛酸钾晶体中, 钛的配位数为 6, 以 TiO_6 八面体通过共面或共顶角连接而成连锁的层状结构, 钾离子占据层间。层间距为 8.5 Å, 层面与晶体轴向平行。具有放射性的金属离子的离子半径都较小, 四钛酸钾晶体结构中的层间距离可以容许几乎所有的重金属离子在其层间自由出入。具有放射性的重金属离子与四钛酸钾晶体中的钾离子进行离子交换, 重金属离子进入到四钛酸钾晶体结构的层状结构中, 从而形成稳定的四钛酸金属盐, 对这些稳定的金属盐进行一些后处理, 即可达到去除放射性重金属的目的。基本反应如下(M^+ 为正价金属离子):

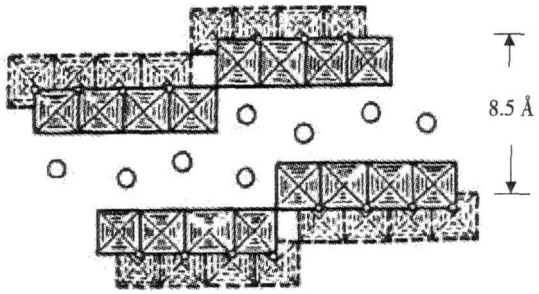


图 1 四钛酸钾的晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of $K_2O \cdot 4TiO_2$

$$K_2^+[Ti_4O_9]^{2-} + 2M^+ = M_2^+[Ti_4O_9]^{2-} + 2K^+ 。$$

TiO_2 粉体分散于 K_2CO_3 溶液, 按照 $n(TiO_2)$∶ $n(K_2O) = 3$∶ 1 加入后烘干, 松装于 25 mL 瓷坩埚中, 放入箱式烘箱, 遵循以下控温制度: 从室温升至 850 ℃用 30 min, 850~ 950 ℃用 2 h, 950 ℃恒温 3 h, 950~ 850 ℃用 2 h, 室温冷却后, 水洗, 醇洗, 80 ℃烘干备用。

1.2 离子交换及浸出

用稀硝酸中和 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 溶液至 pH 值为 7 后过滤, 水洗, 烘干。配置 0.1 mol/L 的 $Sr(NO_3)_2$ 溶液, 使用时稀释到 0.002 mol/L, 按每 100 mL 溶液配加 1 g 固体物将 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 混入配好的溶液中, 分别在 20, 50, 80, 150 ℃磁力搅拌下每隔一定时间取样, 过滤, 洗涤, 烘干。将 150 ℃水热条件下交换 10 h 的样品分别在 250, 500, 750, 1 000 ℃焙烧 3 h, 固定后测定不同条件下的浸出性能。

2 结果与讨论

图 2 是 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 粉体的 XRD 图谱, 可以看到 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 与标准 PDF 卡片的峰值对应很好, 前躯体晶须是单一的 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 晶体。图 3 为四钛酸钾粉体的扫描电镜图片, 可以看出晶须的平均长度约为 15 μm, 直径约为 200 nm, 长径比约为 75 。

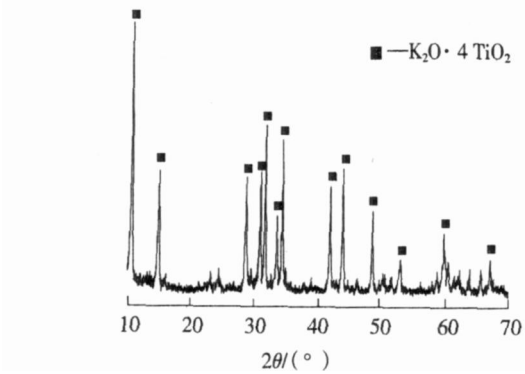


图 2 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the $K_2O \cdot 4TiO_2$

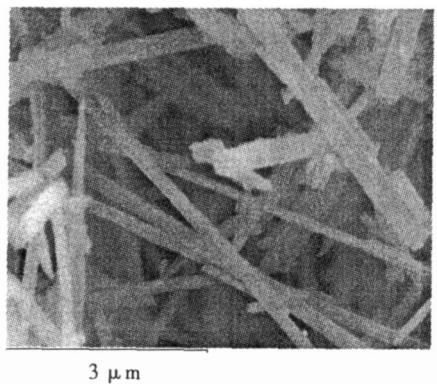


图 3 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 的扫描电镜图片 (×20 000)

Fig.3 SEM image of the $K_2O \cdot 4TiO_2$ (×20 000)

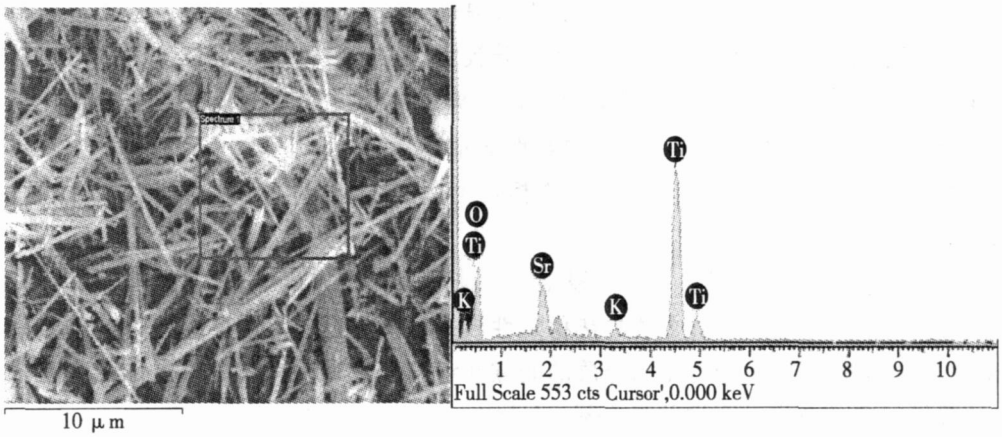
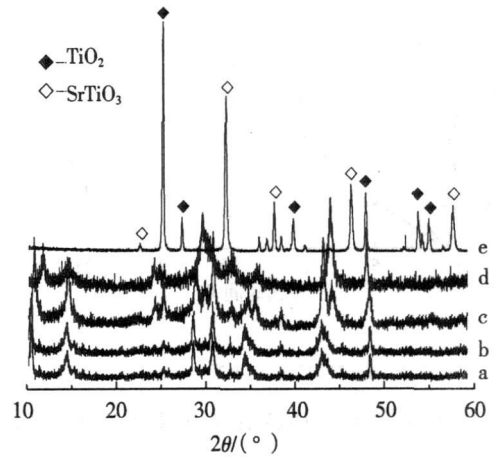


图 4　交换后的扫描电镜图片及能谱图

Fig. 4　SEM and EDS of the sample after ion-exchanged

图 4 是 150 ℃交换的扫描电镜图片及能谱图, 与交换前的四钛酸钾晶须形貌没有明显区别, 从能谱图看到锶已经成功地交换到钛酸钾晶体中, 通过计算可知其中的钾大约有 93% 被锶交换, 这说明锶占据了钾的晶格位置, 取代了钾, 载体的晶体结构和形貌没有发生较大变化。

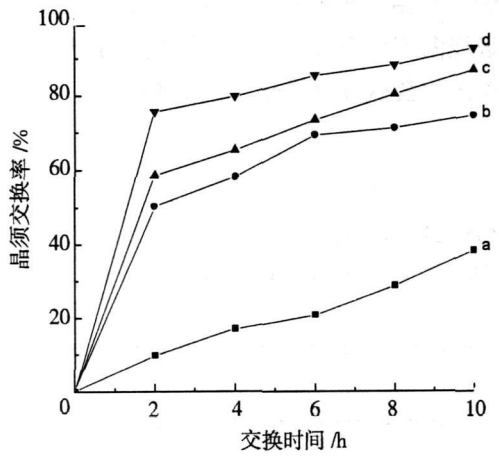
图 5 是交换以后不同条件下处理的样品 XRD 图, 一般认为, $K_2O \cdot 4TiO_2$ 经过 500 ℃焙烧 3 h 有部分转化为 $K_2Ti_8O_{17}$ 和 TiO_2(B), 但是从图上看样品物相没有发生变化, 与 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 晶体的衍射峰相吻合, 主要是由于转变的两相峰值较弱, 而 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 的衍射峰较强, 无法识别。750 ℃焙烧的样品有少量的杂质相出现, 在 1 000 ℃下热处理后不再是载体的物相, 说明晶体结构发生了变化, 同时出现锐钛矿、板钛矿氧化钛和钛酸锶的衍射峰。



a- 未处理; b- 250 ℃; c- 500 ℃; d- 750 ℃; e- 1 000 ℃

图 5　不同温度下固定样品的 XRD

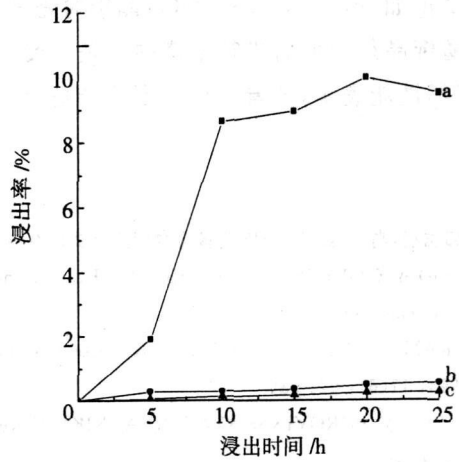
Fig. 5　XRD patterns of the samples immobilized at different temperature



a- 20 ℃; b- 50 ℃; c- 80 ℃; d- 150 ℃

图 6　温度对晶须交换率的影响

Fig. 6　Effect of the temperature on the exchange rate of the whiskers



a- 未处理; b- 500 ℃; c- 1 000 ℃

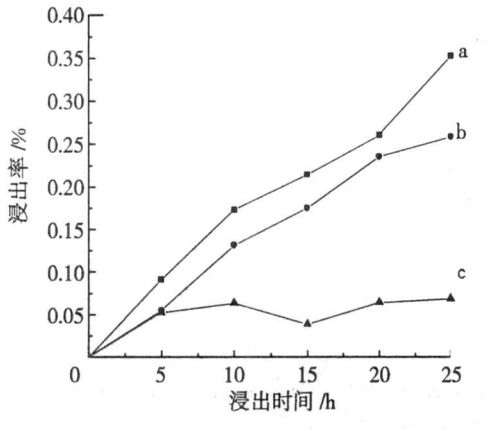
图 7　固定温度对晶须交换率的影响

Fig. 7　Effect of immobilized temperature on the leaching rate of the whiskers

图 6 是交换时温度对交换率的影响, 可以看出随着温度的升高交换率增大, 在 20, 50, 80 ℃交换率成倍

增长, 该反应为吸热反应, 随着温度的提高反应向右进行得也越快。交换时间对交换量的影响很小, 曲线较平直, 只是在 20 ℃时, 随着交换时间的增长, 交换率上升较为明显。图 7、图 8 和图 9 是对浸出性能的研究。图 7 是固定温度对交换率的影响, 可得出经过固定的样品离子的浸出量约是未固定样品的 1/10, 这说明了交换以后焙烧固定是必须的, 经固定后样品可以很好地固定锶核素。由于 500 ℃和 1 000 ℃固定的样品浸出量没有明显的差异, 但在 1 000 ℃固定使样品的物相发生了变化, 基于节约能源降低能耗, 所以最佳固定温度确定为 500 ℃。

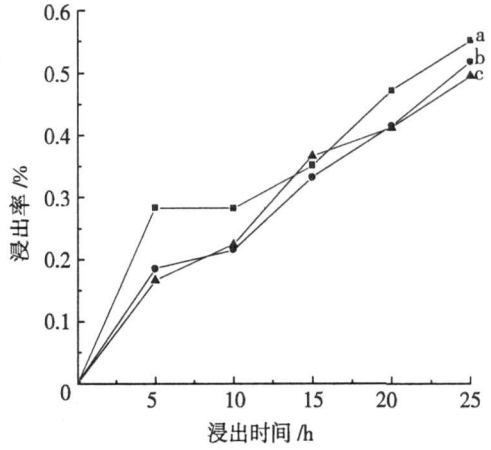
图 8 为 1 000 ℃固定样品在不同温度下的浸出率。从图 8 可以看出, 与交换性能相反, 随着温度的升高, 离子的浸出率逐渐减小, 这说明了此方法的热稳定性较好。图 9 是在不同介质中离子的浸出率, 选择了酸性、中性和碱性 3 种溶液, 从图 9 中可得出介质的酸碱性对浸出率的影响不大, 3 条曲线有交叉重叠之处, 说明已经交换的载体对存放环境的要求并不苛刻, 在整个 pH 值范围内都比较稳定。



a- 20 ℃; b- 50 ℃; c- 80 ℃

图 8 1 000 ℃固定样品在不同温度下的浸出率

Fig. 8 Effect of leaching temperature on the leaching rate of the immobilized powder treated at 1 000 ℃



a- pH 值为 1; b- pH 值为 7; c- pH 值为 11

图 9 500 ℃固定样品在不同介质中的浸出率

Fig. 9 Effect of pH value on the leaching rate of the immobilized powder treated at 500 ℃

3 结 论

通过固相合成法合成 $K_2O \cdot 4TiO_2$ 晶须, 作为离子交换载体, 在试验中对其与锶的交换和浸沥性能进行考察, 得出结论如下: 1) $K_2O \cdot 4TiO_2$ 晶须对锶的交换率随着交换温度的升高而增大, 在 150 ℃交换率可达 93%; 2) 钛酸钾晶须交换后进行焙烧固定是必要的, 最佳的焙烧温度为 500 ℃; 3) 经焙烧固定的样品在不同条件下的浸沥性能表明, 随着焙烧温度的升高浸出率减少, 介质的酸碱度对浸出率的影响很小。

参考文献:

[1] 张瑞珠, 郭志猛, 高 峰. 用 SHS 将核废物固定于类矿石[J]. 稀有金属, 2005, 29(1): 25-29.

[2] RINGWOOD A E, OVERSBY V M, KESSON S E, et al. Immobisation of high level nuclear reactor in SYNROC[J]. Nuclear and Chemical Waste Management, 1981, 2(4): 278-305.

[3] MUTHURAMAN M, DHAS N A, PATIL K C. Commbustion systhesis of oxide materials for nuchear waste immibilization[J]. Bull Mater Sci, 1994, 17(6): 977-985.

[4] BARINOVA T V, BOROVINSKAYA I P, RATNIKV V I, et al. SHS immobilization of radioastive wastes[J]. Key Engineering Materials, 2002, 217: 193-200.

[5] PEKKA I H, JUKKA L, JUKKA M, et al. Underground storage facilities in Finland[J]. Tunnelling and Underground Space Technology, 1989, 4(1): 11-15.

[6] 陆小华, 吉晓燕, 陈栋梁, 等. 溶解和离子交换反应中 K^+ 的快速测定[J]. 化工学报, 2002, 53(3): 241-245.

[7] 何 明, 冯 新, 陆小华, 等. 离子交换法可控合成四钛酸钾衍生物[J]. 南京工业大学学报, 2003, 25(2): 27-31.

[8] 姬成林, 沈金浩. 聚钛酸钾非均相离子交换膜的研制[J]. 湖北化工, 2002, (4): 24-26.