



文章栏目: 土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202011120

中图分类号 X53

文献标识码 A

马妍, 王佳琪, 张丰松, 等. 铯污染土壤的淋洗修复及淋洗液的回收[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1409-1416.

MA Yan, WANG Jiaqi, ZHANG Fengsong, et al. Leaching remediation of cesium contaminated soil and recovery of leaching solution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1409-1416.

铯污染土壤的淋洗修复及淋洗液的回收

马妍¹, 王佳琪^{1,2}, 张丰松^{2,3}, 李惟^{4,*}, 张亚茹¹, 李珞嫣¹

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

2. 中国科学院地理科学与资源研究所陆地表层格局与模拟重点实验室, 北京 100101

3. 中科吉安生态环境研究院地理科学与资源研究所, 吉安 343000

4. 生态环境部核与辐射安全中心, 北京 102445

第一作者: 马妍(1983—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 污染地块土壤修复。E-mail: mayan2202@163.com

*通信作者: 李惟(1982—), 女, 博士, 高级工程师。研究方向: 放射性污染环境的影响与风险评估。E-mail: weili1007@126.com

摘要 核电站事故造成的土壤放射性核素污染会给环境和人群造成极大的健康风险。通过批量实验, 研究了不同淋洗剂对铯(Cs)污染土壤的淋洗效果及蒙脱石对其淋洗液的回收效果。结果表明: 硫酸铵对土壤中Cs的淋洗效果最佳, 当淋洗时间为120 min、液固比为20:1时、老化140 d土壤中Cs的去除率最大为40.0%; 在未添加硫酸铵时, 蒙脱石对Cs的吸附量高达1 032.0 mg·kg⁻¹, 但对含有0.01 mol·L⁻¹硫酸铵淋洗液中Cs进行吸附时, 蒙脱石对Cs的吸附量降低了74.4%, 硫酸铵显著抑制了蒙脱石对Cs的吸附效果。本研究确定了适宜我国Cs污染土壤处置的最佳工艺; 同时, 考虑到淋洗液的回收问题, 采用蒙脱石对洗脱的淋洗液进行循环吸附, 从而为实际场地工程项目的实施提供参考。

关键词 放射性核素污染; 铯; 土壤淋洗; 硫酸铵; 黏土矿物; 吸附

核能作为一种清洁能源, 提供了世界约9.7%的能源^[1], 但核电站泄露事故亦会给人类带来危害, 长期暴露其中可对人体产生急、慢性损伤^[2]。在核电站事故中, 铯(Cs)以气溶胶或灰尘为载体扩散并最终大面积沉降并累积在土壤环境中^[3]。据报道^[4], 日本福岛核事故导致距离其核电站24 km处土壤中核素¹³⁴Cs和¹³⁷Cs比活度达到7.8×10⁵ Bq·kg⁻¹。¹³⁷Cs半衰期长达30 a, 其环境健康风险长期存在^[5-6]。

放射性污染土壤常用的处理方法主要有铲土法、深翻客土法、植物修复、土壤化学淋洗等^[7]。铲土法、深翻客土法快速有效, 但会造成土壤肥力损失; 植物修复法周期长且含放射性植物的处理成本高, 有二次污染的风险。土壤化学淋洗是一种简单、高效的土壤修复方法, 淋洗剂的选择及淋洗参数的确定直接决定淋洗效果的好坏。常用淋洗剂有螯合剂、强酸强碱、天然有机酸^[8]和强酸弱碱盐^[9]等。国内外学者利用淋洗剂对重金属及放射性核素污染土壤进行了大量研究。李婷等^[10]研究发现, 当FeCl₃浓度为10.0 mmol·L⁻¹、液土比为10:1、淋洗时间为1 440 min时, Pb的去

收稿日期: 2020-11-22; 录用日期: 2021-01-27

基金项目: 国家重点研发项目(2018YFC1802803); 中科吉安研究院院长基金项目(2020ZKJA03); 环保公益性行业科研专项(201509074); 中国矿业大学(北京)越崎青年学者资助计划(2019QN09)

除率可达到 96.77%；徐辉^[11]研究发现，盐酸、硝酸和柠檬酸对污染土壤中铯的去除率均可达 90% 左右。但强酸强碱对土壤结构破坏较大，而人工螯合剂价格昂贵且难以在土壤中降解，会长期残留于土壤。相比而言，天然有机酸^[8,12]和强酸弱碱盐^[9,13](如草酸、硫酸铵)因具备淋洗效果较好和对环境友好等优点已被广泛用于污染土壤淋洗修复。沈威等^[14]采用浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸淋洗去除土壤中的铯，在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下淋洗 8 h 后去除率为 83.78%。除淋洗剂外，还有研究发现，土壤理化性质、淋洗时间及淋洗液的液固比、老化时间也是影响土壤中 Cs 去除的重要因素^[15]。土壤淋洗过程中会产生大量废液，然而，针对这些具有放射性的废液回收处理却少有研究。日本政府曾针对福岛地区污染农田排水，就地取材使用对 Cs 吸附能力较强的农田土壤作为吸附剂^[7]。另外，天然黏土矿物因其来源广泛、成本低廉、层间阳离子交换能力强及比表面积大等特性^[16-17]，也常作为吸附剂处理废水。有研究发现，Cs 不可逆地与高岭石类及长石类的土壤成分结合^[18]，且蒙脱石对 Cs 的吸附性能优于其他矿物^[19]。

尽管我国核电站安全系数很高，但不可控因素如地震等导致的核泄漏对周边农田污染风险依然存在。目前，鲜有研究针对我国重要核电站周边农田土壤 Cs 污染开展淋洗技术探索。本研究旨在筛选出适宜放射性核素 Cs 污染土壤的优良淋洗剂的同时对淋洗液进行回收处理。比较硫酸铵、草酸和柠檬酸 3 种淋洗剂对 Cs 污染土壤的淋洗效果；同时，以蒙脱石和实地土壤为吸附剂，探究其对含 Cs 淋洗液回收效果的影响，提出针对我国重要核电站周边放射性核素污染土壤的淋洗剂和淋洗工艺参数，为实地土壤脱污提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤采集与制备

红沿河核电站位于辽宁省大连市瓦房店市红沿河镇，现已建成 4 台百万千瓦级核电机组，年发电量约 $2.9 \times 10^{11} \text{ J}$ 。秦山核电站地处浙江省嘉兴市海盐县，是一座 $30.0 \times 10^4 \text{ J}$ 压水堆核电站。供试土壤采集自大连市红沿河及嘉兴市秦山核电站周边不同利用类型的表层土壤，采样深度为 0~5 cm。土壤样品取回后于室内自然风干，剔除大石块、植物根系及可见碎屑，过 20 目筛后混合均匀，储存备用。采集的供试土壤理化性质如表 1 所示。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical-chemical characteristics of contaminated soils

土壤编号	地点	有机质含量/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	全氮/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	总磷/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	全钾/ ($10^3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	阳离子交换量/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	林地	6.23	0.41	138.2	1.45	3.73
2	农田	16.10	0.85	55.7	6.94	3.73
3	农田	14.91	1.07	66.2	1.16	7.27
4	果园	15.21	2.29	277.1	4.74	7.68
5	农田	9.42	0.62	64.5	1.29	4.58
6	农田	20.81	1.69	363.1	2.77	18.98
7	农田	9.56	1.38	332.0	2.41	16.32

称取 7 种处理后的典型土壤各 2 kg 加入 30 mg 的氯化铯，加入超纯水不断搅拌，充分混匀后静置，风干后研磨过 2 目筛。老化 14 和 140 d，在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下冰箱储存备用。测得土壤中 Cs 浓度为 $15.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。经前期培养，Cs 的可迁移性相对稳定、组分分布相对均匀^[20]。

1.2 化学淋洗实验

1) 淋洗剂筛选。选取老化 14 d 的 7 种 Cs 污染土壤样品，各准确称量 1.0 g 样品于 50 mL 离心

管, 分别加入 10 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铵、草酸和柠檬酸, 随后置于恒温振荡器 (SHA-2, 常州菲普实验仪器厂) 中以 $185 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 下振荡 120 min, 取样过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后测 Cs 浓度^[21], 评估不同淋洗剂对 Cs 污染土壤的淋洗效果, 筛选出最佳淋洗剂。

2) 淋洗条件优化实验。根据最佳淋洗剂筛选实验的结果, 选取淋洗效果最优的硫酸铵作为淋洗药剂, 采用代表北方红沿河电厂周边土壤的 2 号土样和代表南方秦山电厂周边土壤的 7 号土样。分别称取老化 14 和 140 d 的 2 号和 7 号土壤样品各 1.0 g, 置于 50 mL 离心管中, 分别加入 10 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铵淋洗剂, 在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 下恒温振荡 ($185 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 120 min 后取样。为考察淋洗时间和液固比对淋洗效果的影响, 分别设置淋洗时间为 20、60、120 和 240 min, 液固比分别为 5:1、10:1 和 20:1。每个处理均设置 3 个重复。

1.3 淋洗液中 Cs 吸附实验

称取 0.05 g 蒙脱石、0.10 g 3 号与 7 号土壤移入离心管中, 加入 6 mL 含 Cs 浓度分别为 1、2、3、4 和 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 淋洗液, 在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 下恒温振荡 ($185 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 24 h, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后测 Cs 浓度。为考察硫酸铵浓度对蒙脱石吸附淋洗液中 Cs 的影响, 设置硫酸铵浓度分别为 0、0.0010、0.0025 和 $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 每个处理均设置 3 个重复。

1.4 数据处理方法

为研究不同吸附剂对含 Cs 淋洗剂吸附能力, 运用 Freundlich 等温吸附方程进行线性拟合, 表征其表面吸附量和介质中溶质平衡浓度之间的关系, 探究吸附剂的吸附能力, 以 R^2 作为判断标准。Freundlich 吸附等温方程如式 (1) 所示。

$$\ln Q = n \ln C + \ln K_F \quad (1)$$

式中: Q 为最大吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 吸附容量, $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$; n 为 Freundlich 吸附强度。

2 结果与讨论

2.1 不同条件下 Cs 污染土壤淋洗修复效果

1) 淋洗剂的影响。不同淋洗剂对老化 14 d 的 Cs 污染土壤淋洗效果如图 1 所示。采用硫酸铵、柠檬酸和草酸淋洗 120 min 后, Cs 污染土壤的淋洗效率分别为 45%~93%、8%~26% 和 4%~22%, 添加硫酸铵的淋洗剂对 Cs 污染土壤的淋洗效果明显优于柠檬酸和草酸。KIM 等^[13] 对韩国某核电站反应堆周围放射性核素污染土壤进行淋洗实验发现, 由于草酸易被生物分解, 形成稳定的金属络合物, 所以其对 Co 及 Cs 的淋洗效果优于其他种类, 这与本研究结果不同。其主要原因可能是: 一方面 Cs 污染土壤通过静电作用吸附大量的 NH_4^+ , 强化了 NH_4^+ 与土壤中 Cs 的交换, 以增强硫酸铵对 Cs 污染土壤的淋洗效果^[22]; 另一方面 SO_4^{2-} 的存在抑制了 Ca^{2+} 等与 NH_4^+ 的交换, 进一步提升了 Cs 污染土壤的淋洗效果^[23]。同时, 由于本研究分别选取我国北方及南方某电厂周边土壤, 与韩国某核电站反应堆周边污染土壤相比, 其两者土壤基本理化性质可能有所差异, 我国南北方电厂周边土壤中 Cs 以可交换态存在的占比可能高于韩国反应堆周边土壤, 使得 NH_4^+ 与土壤中 Cs 的交换反应增多, 导致本研究结果为硫酸铵作为淋洗剂效果优于草酸。

通过硫酸铵对不同 Cs 污染土壤样品的淋洗效果发现, 2 号和 6 号土壤的淋洗率较低,

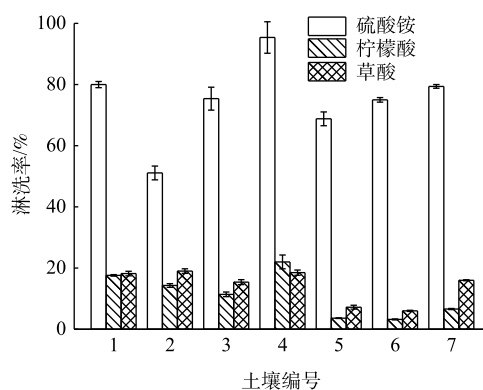


图 1 不同淋洗剂对 Cs 污染土壤淋洗效率的影响

Fig. 1 Effect of eluents with different agents on soil Cs removal

分别为51.1%和48.0%；1和5号土壤的淋洗效率最佳，分别为80.0%和95.4%。经分析土壤的理化性质发现，导致不同Cs污染土壤淋洗效果差异显著的原因可能与土壤中的有机质含量和阳离子交换量有关。例如，王瑞祥等^[24]发现，土壤有机质通过含氧官能团进行络合或螯合反应专性吸附 Pb^{2+} ，且吸附能力及吸附量随有机质含量的增加而增大。这可能导致有机质含量高的土壤淋洗效果较差，也是硫酸铵对2和6号Cs污染土壤的淋洗效果差的原因。

2) 老化时间的影响。选取硫酸铵作为淋洗剂，研究不同老化时间对Cs污染土壤淋洗效果的影响，结果如图2所示。结果显示，在相同浓度硫酸铵的条件下，随着老化时间的延长，土壤中Cs的淋洗率显著降低。2号Cs污染土壤的淋洗率从51.1%降低至25.0%，8号Cs污染土壤的淋洗率从79.4%降低至40.0%，2种Cs土壤的淋洗率均降低了1倍。老化时间增长，表明Cs离子与土壤胶体相互作用时间也随之增加，并通过物理吸附、离子交换、微孔扩散及微沉淀等方式聚集在土壤中，使得其可浸提性、可交换性逐渐降低，从而降低淋洗效率。这与林瑞聪等^[25]的研究结果一致，即随着老化时间延长，放射性核素Cs与土壤的结合强度不断增加，总分配系数不断降低，导致Cd(II)和Cr(III)的淋洗效率降低。

3) 淋洗时间的影响。淋洗是固液体系中典型的非催化非均相反应^[26]，淋洗时间会影响土壤中重金属的淋洗效率。硫酸铵浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，不同淋洗时间下土壤中Cs的淋洗效率如图3所示。如图所示，随着淋洗时间的延长，2种土壤中Cs的淋洗效率呈先上升后下降趋势；淋洗率在120 min达到最大，分别为25.0%和40.0%。当淋洗时间为240 min时，2种土壤中Cs的淋洗率分别降低了9.0%和20.7%，这可能是因为淋洗后期淋洗液形成乳化液，发生了反吸附过程，从而导致淋洗效率显著降低。

4) 液固比的影响。不同液固比对Cs污染土壤淋洗效率的影响如图4所示。当液固比为5:1时，2号和7号土壤中Cs的淋洗率最低，分别为20.1%和17.5%。随着液固比从5:1升至20:1，2和7号土的淋洗率都呈现上升的趋势，这符合土壤盐分淋洗规律^[27]。最终，当液固比为20:1时，3号土的淋洗效率最高达35%，7号土的淋洗效率最高达32%。这可能是因

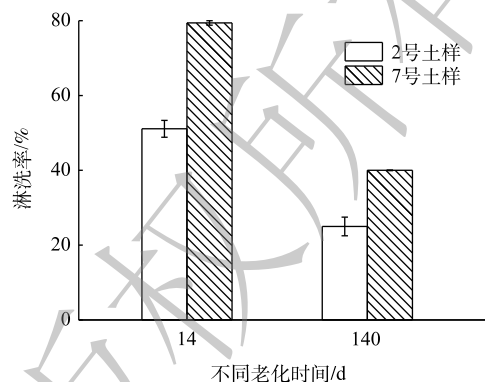


图2 不同老化时间Cs污染土壤对淋洗效率的影响

Fig. 2 Effect of eluents with different aging time on soil Cs removal

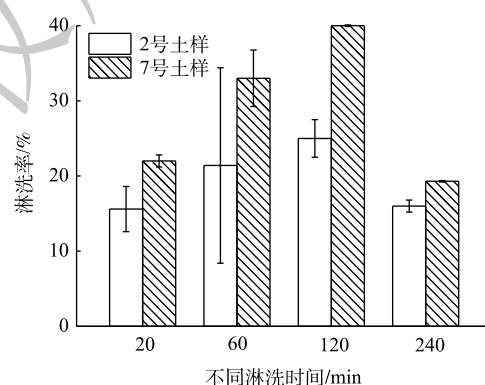


图3 不同淋洗时间对Cs污染土壤淋洗效率的影响

Fig. 3 Effect of eluents with different leaching time on soil Cs removal

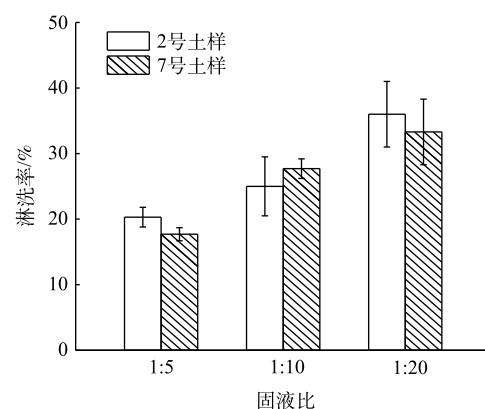


图4 不同淋洗液/固比对Cs污染土壤淋洗效率的影响

Fig. 4 Effect of eluents with different liquid-solid ratio on soil Cs removal

为, 当液固比较低时, 淋洗液与土壤未能均匀混合, 从而影响淋洗剂对 Cs 污染土壤的淋洗效率。王东辉等^[28]的研究结果也得出相似规律, 即随着液固比的升高, 淋洗剂与土壤中放射性核素 Cs 的结合位点也相应增多, 交换与络合能力不断增强, 从而导致淋洗效率也随之提高。

2.2 不同条件下 Cs 污染土壤淋洗修复效果研究

1) 不同吸附剂对 Cs 污染土壤淋洗液吸附能力影响。吸附剂的种类是影响淋洗液中重金属回收的关键影响因素^[29]。本研究选取蒙脱石、3号土壤和7号土壤作为吸附剂, 分析蒙脱石和土壤对污染土壤中 Cs 的回收效率, 结果如图5所示。由图5可见, 随着平衡浓度的增加, 蒙脱石、3号和7号土壤对 Cs 的吸附量的变化一致, 均呈现逐渐增加的趋势。采用 Freundlich 方程拟合实验数据能更好地描述 Cs 在不同吸附质上的吸附行为(表2), $R^2 > 0.99$, 表明蒙脱石和土壤对淋洗液中的 Cs 均符合 Freundlich 非线性等温吸附方程。通过计算, 蒙脱石、7号土壤和3号土壤的 $\ln K_F$ 分别为 6.40、5.75 和 4.35; n 分别为 0.58、0.54 和 0.46。由于 Freundlich 等温吸附常数 K_F 反映的是吸附剂对 Cs 吸附能力的大小, K_F 越大, 表明吸附剂对 Cs 的吸附能力越强。因此, 3种不同吸附剂对污染土壤中 Cs 的吸附能力的大小顺序分别为: 蒙脱石最佳、7号土壤次之、3号土壤最差。蒙脱石对 Cs 的吸附能力明显高于3号和7号土壤样品, 这主要是因为蒙脱石由 Si-O 四面体和 Al-(O,OH) 或 Mg-(O,OH) 八面体构成的^[30], 晶层间结合力较弱, 具有较好的阳离子交换性以及较大的比表面积, 因此, 其对 Cs 有很强的吸附性。这与智伟迪^[31]的研究结果一致。此外, 由于 Cs 在环境中的迁移与土壤中的粘土矿物种类、含量离子强度和天然有机物有关^[32], 从而导致3号与7号土壤对含 Cs 淋洗液的吸附能力有明显差异。

2) 不同浓度硫酸铵对淋洗液中 Cs 吸附的影响。由图6可见, 随着硫酸铵浓度升高, 蒙脱石对淋洗液中 Cs 的吸附效率都明显降低, 当硫酸铵浓度分别为 0、0.001 0、0.002 5 和 0.010 0 mol·L⁻¹ 时, 吸附 24 h 后, 蒙脱石对 Cs 的吸附量分别为 1032.0、723.6、489.0 和 264.5 mg·kg⁻¹。采用 Freundlich 等温吸附方程对不同条件下 Cs 的吸附数据进行拟合, 发现 $\ln K_F$ 分别为 6.40、5.71、5.32 和 4.74, n 分别为

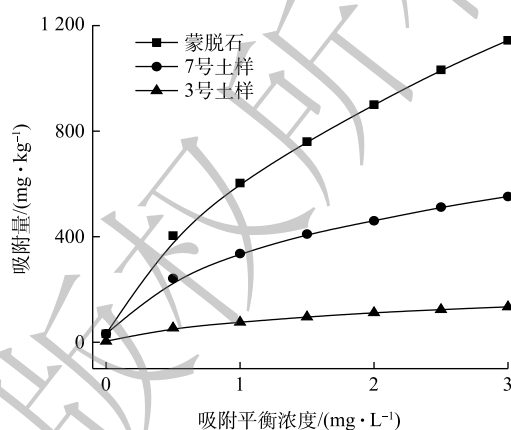


图5 不同吸附质对淋洗液中 Cs 的吸附能力
Fig. 5 Adsorption capacity of different adsorbents to Cs in the eluent

表2 Cs 在蒙脱石和土壤表面的 Freundlich 等温吸附方程参数

Table 2 Freundlich parameters of Cs on montmorillonite and soil surface

吸附质	Freundlich等温吸附方程 $\ln Q = n \ln C + \ln K_F$		
	n	$\ln K_F$	R^2
蒙脱石	0.58	6.40	0.99
7号土样	0.54	5.75	0.98
3号土样	0.46	4.35	0.99

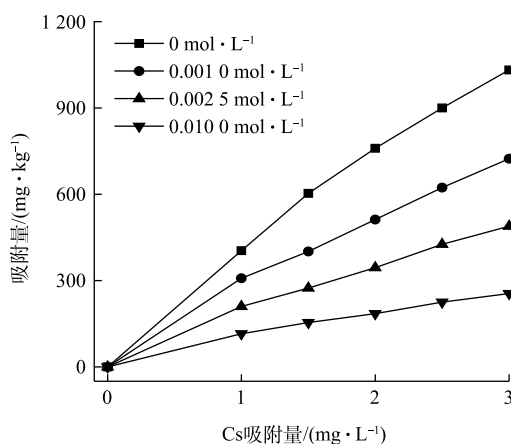


图6 不同硫酸铵浓度下蒙脱石对淋洗液中 Cs 的等温吸附

Fig. 6 Isothermal adsorption of montmorillonite to Cs in eluent under different ammonium sulfate concentrations

0.85、0.79、0.78 和 0.73, 表明随着硫酸铵浓度的增加, 蒙脱石对淋洗液中 Cs 的吸附能力和吸附强度均降低。这主要是因为硫酸铵浓度升高, 淋洗液中含有大量的 NH_4^+ , 与 Cs 产生竞争作用, 降低了蒙脱石对 Cs 的吸附能力, 从而导致淋洗液中 Cs 的吸附效率逐渐降低。Piri 等^[33]的研究结果与本研究相似, 该研究以黏土作为吸附剂吸附水中的 Zn, 结果表明, 柠檬酸显著抑制了黏土矿物对 Zn 的吸附, 其原因可能是柠檬酸与 Zn 反应生成的可溶性复合物或柠檬酸与金属竞争土壤表面的吸附位点所致。

3 结论

1) 相比草酸及柠檬酸, 添加硫酸铵的淋洗剂对 Cs 污染土壤的淋洗效果最佳; 其淋洗效率随老化时间及液固比增加而升高, 淋洗 120 min 时淋洗效率最高。

2) 通过吸附回收淋洗液 Cs 实验发现, 蒙脱石对 Cs 的吸附能力高于核电站周边土壤。淋洗液中残留硫酸铵对蒙脱石吸附 Cs 的抑制效果显著。

3) 建议硫酸铵淋洗液循环使用, 以使得残留的 NH_4^+ 浓度降低至低于 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] AIE. Key World Energy Statistics[R]. Vienna: Internat. Atomic Energy Agency, 2013.
- [2] 李祎邈. MgO-SiO₂-H₂O体系对铯的吸附性能及固化机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [3] NAKANO M, YONG R N. Overview of rehabilitation schemes for farmlands contaminated with radioactive cesium released from Fukushima power plant[J]. *Engineering Geology*, 2013, 155: 78-93.
- [4] World Health Organization. Health risk assessment from the nuclear accident after the 2011 Great East Japan earthquake and tsunami based on a preliminary dose estimation Geneva[R]. 2013: 51-69.
- [5] 吴虹霁. 西南某地红壤中铯的吸附动力学研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2007.
- [6] IGARASHI S, NOMURA N, MISHIMA F, et al. Study on magnetic separation for decontamination of cesium contaminated soil by using superconducting magnet[J]. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 2014, 504: 144-147.
- [7] 张琼, 陈金融, 张春明, 等. 日本福岛地震后土壤放射性污染修复概述[C]//环境保护部核与辐射安全中心. “二十一世纪初辐射防护论坛”第十次会议: 核与辐射设施退役及放射性废物治理研讨会论文集. 绵阳, 2012: 351-361.
- [8] 李丹丹, 郝秀珍, 周东美, 等. 淋洗法修复铬渣污染场地实验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(12): 2451-2457.
- [9] 陈靖宇. 淋洗法修复砷污染土壤技术研究进展[J]. *化工管理*, 2019(35): 128-129.
- [10] 李婷, 蔡莞镔, 方圣琼, 等. FeCl₃淋洗修复重金属Pb污染土壤技术研究[J]. *能源与环境*, 2020(4): 62-65.
- [11] 徐辉. 放射性污染土壤中铯的赋存形态及去污技术研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
- [12] JEAN L, BORDAS F, GAUTIER C M, et al. Effect of citric acid and EDTA on chromium and nickel uptake and translocation by *datura innoxia*[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153(3): 555-563.
- [13] KIM G N, CHIO W K, JUNG C H, et al. Development of a washing system for soil contaminated with radionuclides around TRIGA reactors[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2007, 13(3): 406-413.
- [14] 沈威, 高柏, 章艳红, 等. 化学淋洗法对铯污染土壤的修复效果研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(11): 81-86.

- [15] FAN Q H, TANAKA M, TANAKA K, et al. An EXAFS study on the effects of natural organic matter and the expandability of clay minerals on cesium adsorption and mobility[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2014, 135: 49-65.
- [16] SATO K, FUJIMOTO K, DAI W, et al. Molecular mechanism of heavily adhesive Cs: Why radioactive Cs is not decontaminated from soil[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(27): 14075-14080.
- [17] ZHANG H, ZHAO X, WEI J, et al. Removal of cesium from low-level radioactive wastewaters using magnetic potassium titanium hexacyanoferrate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 275: 262-270.
- [18] KOZAI N, OHNUKI T, ARISAKA M, et al. Chemical states of fallout radioactive Cs in the soils deposited at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2012, 49(5): 473-478.
- [19] 李世红, 李春江, 于涛, 等. Cs^+ 和 Yb^{3+} 在方解石、高岭石、蒙脱石、绿泥石和海绿石上的吸附实验研究[J]. *核化学与放射化学*, 2002, 24(2): 70-76.
- [20] HUANG B, LI Z, HUANG J, et al. Aging effect on the leaching behavior of heavy metals (Cu, Zn, and Cd) in red paddy soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(15): 11467-11477.
- [21] 罗洁, 张海军, 刘璟, 等. 碱激发粉煤灰对 Cs^+ 的吸附行为[J]. *化工环保*, 2015, 35(2): 192-198.
- [22] 高风翔, 赵永红, 周丹, 等. 生物表面活性剂对原矿中稀土淋洗效果的影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2018, 9(3): 94-99.
- [23] 李婷, 涂安斌, 张越非, 等. 混合铵盐用于风化壳淋积型稀土矿浸取稀土的动力学研究[J]. *化工矿物与加工*, 2009, 38(2): 19-24.
- [24] 王瑞祥, 谢博毅, 余攀, 等. 离子型稀土矿浸取剂遴选及柱浸工艺优化研究[J]. *稀有金属*, 2015, 39(11): 1060-1064.
- [25] 林瑞聪, 潘伟斌, 邓翠兰, 等. 单一及复合外源镉(II)铬(III)污染在红壤中的老化过程[J]. *科学技术与工程*, 2019, 19(23): 328-335.
- [26] NÚÑEZ C, CRUELLES M, SOTO L G, et al. A general shrinking-particle model for the chemical dissolution of all types of cylinders and discs[J]. *Hydrometallurgy*, 1994, 36(3): 285-294.
- [27] 范波. 离子型稀土矿镁盐浸矿场地淋洗机制及尾矿修复研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2020.
- [28] 王东辉, 李广辉, 秦仕强, 等. Cr(VI)污染细粒土壤化学淋洗修复效果与经济成本分析[J]. *生态学杂志*, 2020, 39(7): 2309-2315.
- [29] 郭探. 铷、铯吸附剂的制备、竞争吸附性能与机理研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [30] 申珂璇, 林森, 孙仕勇. 蒙脱石基生物纳米复合功能材料及应用研究[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(8): 1604-1607.
- [31] 智伟迪. 有机改性蒙脱石的循环再生及其对PPCPs的吸附/脱附行为研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2020.
- [32] RANI R D, SASIDHAR P. Sorption of cesium on clay colloids: Kinetic and thermodynamic studies[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2012, 18(4): 281-296.
- [33] PIRI M, SEPEHR E, RENGRL Z. Citric acid decreased and humic acid increased Zn sorption in soils[J]. *Geoderma*, 2019, 341: 39-45.

(责任编辑: 金曙光)

Leaching remediation of cesium contaminated soil and recovery of leaching solution

MA Yan¹, WANG Jiaqi^{1,2}, ZHANG Fengsong^{2,3}, LI Wei^{4,*}, ZHANG Yaru¹, LI Luoyan¹

1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

2. Key Lab. of Land Surface Pattern and Simulation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

3. Zhongke-Ji'an Institute for Eco-Environmental Sciences, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Ji'an 343000, China

4. Ministry of Ecology and Environment of Nuclear and Radiation Safety Centre, Beijing 102445, China

*Corresponding author, E-mail: weil1007@126.com

Abstract After the nuclear power plant accident, the soil contaminated by radionuclides caused great health risks to the environment and the human body. Through batch experiments, the leaching effect of different leaching agents on cesium (Cs) contaminated soil and the recovery effect of montmorillonite on its eluate were studied. The results showed that ammonium sulfate had the best leaching effect for Cs contaminated soil. When the leaching time was 120 min and the liquid solid ratio was 20:1, the removal rate of Cs from contaminated soil No.7 was 40.0% which was aged for 140 d. When without ammonium sulfate, the adsorption capacity of montmorillonite for Cs was 1032.0 mg·kg⁻¹, however, the adsorption capacity of Cs was decreased by 74.4% when leaching solution contained 0.01 mol·L⁻¹ ammonium sulfate, which significantly inhibited the adsorption of Cs by montmorillonite. This study has determined the best technology, which was suitable for the disposal of Cs contaminated soil in our country. Considering the recovery of the elution waste, montmorillonite is used to recycle and adsorb the elution waste, so as to provide technical reference for the implementation of the actual site project.

Keywords radionuclide contamination; Cs; leached soil; ammonium sulfate; clay minerals; adsorption