

用亚铁氰化钾钛从高放废液中 去除铯的研究

姜长印 王士柱 宋崇立
孙永霞 王秋萍 徐世平

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

合成了一种球形亚铁氰化钾钛无机离子交换剂,研究了它对模拟酸性高放废液中铯的离子交换性能。结果表明,该材料具有良好的机械稳定性和水力学性能,对铯的离子交换选择性高。在硝酸盐含量达450g/l的模拟酸性高放废液中, Cs^+ 的静态交换容量为1.0mmol/g(干树脂),动态(柱式流动实验)交换容量为0.81mmol/g(干树脂)。

关键词 亚铁氰化钾钛 无机离子交换剂 高放废液 铯

高放废液中的 α 放射性主要来自超铀元素镅、钆和锔等, β 和 γ 放射性主要来自裂变产物元素,其中 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 是半衰期较长的裂变产物核素。高放废液分离法处理的主要目的是首先除去长寿命的 α 放射性元素和 ^{99}Tc 等,然后再去除高释热的裂变产物核素 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr ,使绝大多数高放废液变成非 α 中低放废物,以便水泥固化及地表处置。分离出来的长寿命超铀元素和 ^{99}Tc 等可以嬗变或固化处置。 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 可以利用或暂存。

从碱性高放废液中去除和固化 ^{137}Cs 的技术已经得到了工业规模的应用^[1]。如果能用无机离子交换法直接从酸性高放废液中去除 ^{137}Cs ,则可以避免使用大量碱的中和过程。多年来,各国科学家们致力于这方面的研究并取得许多进展^[1,2]。但这一技术的关键是能否研制出一种在酸性、高含盐量介质中具有足够的机械稳定性、良好水力学性能和对 Cs^+ 有很高选择性的无机离子交换剂。已有一些学者对亚铁氰化钾钛的离子交换性能进行过研究^[3-6]。本文测定在模拟高放废液中亚铁氰化钾钛对 Cs^+ 的交换容量,研究各种因素对交换容量的影响和淋洗特性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用镧系元素和贵金属氧化物的纯度均 $>99.9\%$,其他试剂均为分析纯。日本 HITACHI

收稿日期:1994-03-28 收到修改稿日期:1994-09-25

公司日立180-80塞曼原子吸收光谱仪。北京海淀电子医疗仪器厂 T2型台式振荡器,振荡频率为 175min^{-1} 。

模拟高放废液总硝酸盐含量为 450g/l ,主要成分列入表1。酸度根据需要配制。

表1 模拟高放废液主要组成

元素	Al	Cs	Fe	K	Na	Pd	Re	Ru	Sr	Zr
$\rho_M/\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	15.9	1.76	17.4	0.45	51.2	0.03	4.6	0.62	0.61	0.014

1.2 球形亚铁氰化钾钛树脂的制备

在搅拌下把去离子水滴加到 TiCl_4 中,配制成透明的 4mol/l TiOCl_2 水溶液。采用类似于高温气冷堆核燃料微球溶胶-凝胶制备方法^[7,8]的内凝胶法,用 TiOCl_2 水溶液制备水合氧化钛凝胶微球。按所需的 Ti/Fe 原子比,称取一定量的水合氧化钛微球,加入一定体积的 0.7mol/l $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ - 1.0mol/l HCl 溶液,在室温中浸泡24h。弃去浸液,用去离子水洗涤微球,直到洗涤液近无色为止。把固体颗粒在 60°C 下干燥4h,得到深棕色亚铁氰化钾钛球形颗粒。

1.3 静态实验

称取 0.05g 40—60目亚铁氰化钾钛交换剂并加入到含 1.33g/l Cs^+ 的 0.5mol/l HNO_3 溶液中,先浸泡24h后,在振荡器中振荡。用原子吸收光谱法分析交换平衡前后溶液中的 Cs^+ 浓度,求得静态交换容量。实验温度为 30°C 。

1.4 动态吸附和淋洗实验

动态交换实验在离子交换柱中进行,柱内径为 8mm ,内装 $2\sim 2.5\text{g}$ 40—60目球形亚铁氰化钾钛交换剂。在装柱前,用 0.5mol/l HNO_3 浸泡干交换剂7天以上。用稀释一倍的 HNO_3 浓度为 0.5mol/l 的模拟高放废液作料液,从柱顶进入。测定不同时刻流出液中 Cs^+ 浓度,计算出 Cs^+ 的穿透率和柱中亚铁氰化钾钛对 Cs^+ 的交换容量 q 。

交换柱吸附 Cs^+ 后,进行了初步淋洗实验,淋洗液为 5mol/l NH_4NO_3 - 1mol/l HNO_3 ,流速为 8ml/h 。动态吸附和淋洗实验在室温($\sim 20^\circ\text{C}$)下进行。

2 结果和讨论

2.1 球形亚铁氰化钾钛的使用性能

用一般沉淀方法制备的无机离子交换剂经干燥后得到的是不规则的块状固体,需碾碎和筛分方可使用。其机械强度差,在水溶液中长期浸泡或机械振荡下易粉碎。在柱式操作下易粉化粘结,使柱子通量减小甚至堵塞。用溶胶-凝胶法制备的球形亚铁氰化钾钛交换剂机械性能好,流动性优良,颗粒均匀。在 1mol/l HNO_3 介质中可以长期浸泡。在静态交换实验中,该材料在含 1mol/l HNO_3 的料液中振荡几十小时仍保持完好的球形,溶液保持清澈。在柱式动态吸附实验中,用 0.5mol/l HNO_3 的模拟高放废液,连续运行40天以上,很容易地从柱中卸料,交换剂保持良好的球形,无任何粘结现象。

2.2 亚铁氰化钾钛对 Cs^+ 的交换性能

2.2.1 交换容量与振荡时间的关系 为了研究溶胶-凝胶法制备的球形亚铁氰化钾钛对 Cs^+ 的交换平衡时间,用静态实验方法,测定了亚铁氰化钾钛在不同振荡时间(t)下对 Cs^+ 的交换容量(q),结果示于图1。由图1可见,亚铁氰化钾钛交换剂在与料液接触的开始阶段($t < 4\text{h}$),

交换容量增加较快,而后逐渐减慢。这可能是因为开始时交换反应在颗粒表面层进行,所以交换较快。当表面层交换趋于平衡,交换反应不断向内层发展,由于离子在凝胶颗粒内部扩散阻力增大,使交换速度变慢。在连续振荡13.5h并放置十几小时后又继续振荡,发现Cs⁺的交换容量q与第13.5h的交换容量无明显变化,说明交换要13.5h才基本达到平衡。由此可知,亚铁氰化钾钛对Cs⁺的交换是个较慢的过程。

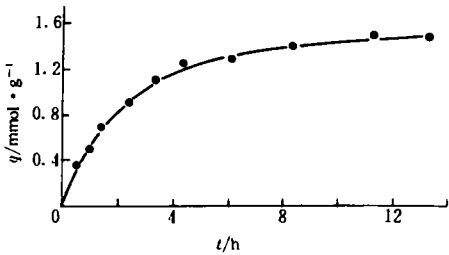


图1 Cs⁺的交换容量q和振荡时间t的关系

2.2.2 料液酸度对交换容量的影响

实验测定了不同HNO₃浓度下CsNO₃溶液(含Cs⁺1.33 g/l)和模拟高放废液中亚铁氰化钾钛对Cs⁺的交换容量,结果列入表2。由表2可知,在0—1.0mol/l HNO₃范围时,酸度升高和模拟废液中大量的盐分使亚铁氰化钾钛对Cs⁺的交换容量略有下降。当溶液酸度为1mol/l HNO₃时,在模拟废液中亚铁氰化钾钛对Cs⁺的交换容量仍达0.93mmol/g。

表2 Cs⁺的交换容量q和溶液酸度c_{HNO₃}的关系

溶液	硝酸铯溶液			模拟料液		
c _{HNO₃} /mol·l ⁻¹	0.001	0.5	1.0	0.001	0.5	1.0
q/mmole·g ⁻¹	1.54	1.33	1.07	1.21	1.14	0.93

注:料液体积:40ml;亚铁氰化钾钛:0.2g。

2.2.3 稀释倍数对交换容量的影响

由于去除超铀元素工艺的要求,模拟高放废液需要进行一定的稀释。为此,实验测定了在不同稀释倍数的模拟料液中亚铁氰化钾钛对Cs⁺的交换容量,结果列入表3。由表3可知,在实验所选择的条件范围内,模拟高放废液的稀释倍数对Cs⁺的交换容量没有明显的影响。实验还测定了平衡时其他金属离子如Al、Fe、Na、Sr、Ni、Cr、Nd和K等的浓度。与料液中各离子初始浓度相比,除K外均没有明显变化。这说明了亚铁氰化钾钛交换剂具有较强的抗盐性,可以从高含盐量废液中去掉Cs⁺。

表3 模拟高放废液稀释倍数对Cs⁺的交换容量q的影响

料液稀释倍数	料液体积/ml	初始HNO ₃ 浓度/mol·l ⁻¹	初始Cs ⁺ 浓度/g·l ⁻¹	亚铁氰化钾钛用量/mg	平衡Cs ⁺ 浓度/g·l ⁻¹	交换容量q/mmole·g ⁻¹
0	20	1.0	1.92	102.0	1.30	0.928
		0.5	1.92	109.6	1.29	0.980
1	20	0.5	0.96	112.6	0.236	0.967
				56.7	0.584	0.997
				24.1	0.808	0.946
3	20	0.5	0.48	75.7	0.050	0.853
				44.7	0.194	0.963
				14.6	0.364	1.156
5	40	0.5	0.32	37.8	0.189	1.040

2.3 动态吸附实验

2.3.1 单柱吸附实验 单柱吸附实验的 Cs^+ 穿透曲线示于图2。由图2可见,当交换柱约通过240ml 料液时, Cs^+ 的穿透率(流出液和初始料液中 Cs^+ 浓度之比 c/c_0) 为0.1%,交换容量约为0.60mmol/g。当交换柱约通过460ml 料液时,穿透率为90%,交换容量约为0.81mmol/g。

2.3.2 双柱串联吸附实验 高放废液的分离法处理工艺要求处理后的废液中 ^{137}Cs 的含量要低于原始含量的1%,同时要求离子交换剂对 Cs^+ 的负载量要足够大,以使最终的含 ^{137}Cs 高放固化物能达到最大的减容。从图2可知,当 Cs^+ 的穿透率为1%时,交换容量约为0.63mmol/g。为了既保证较低的穿透率,又能达到较高的交换容量,采用双柱串联工艺较为合理。为此,进行了如图3所示的双柱吸附实验,以验证双柱串联工艺的可行性。实验结果示于图4。由图4可看出,当柱 I 达到90%穿透时,柱 II 的穿透率小于0.1%,此时柱 I 中亚铁氰化钾钛的交换容量为0.81mmol/g。由此看来,采用双柱串联可以同时获得较低的 Cs^+ 的穿透率和较高的交换容量。

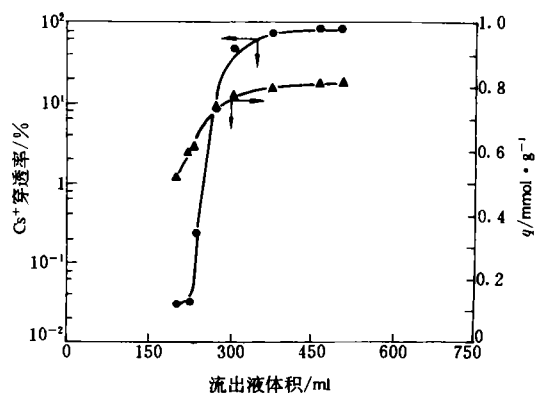


图2 单柱实验中 Cs^+ 穿透曲线

亚铁氰化钾钛:2.5g;有效柱高:7.5cm;
有效柱体积:3.84ml;平均流速:6.4ml/h。

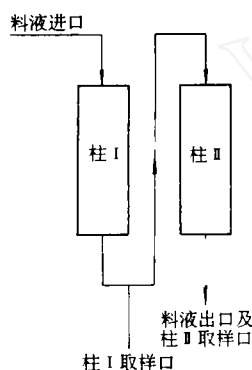


图3 双柱串联吸附实验示意图

单柱内亚铁氰化钾钛:2.0g;
单柱有效柱高:5.5cm;
单柱有效柱体积:2.76ml;流速:5-8ml/h。

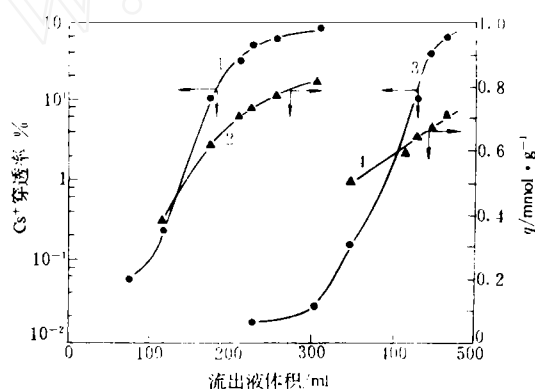


图4 双柱实验中 Cs^+ 的穿透曲线

1、2 ---- 柱 I; 3、4 —— 柱 II。

2.4 淋洗实验

单柱吸附实验后进行了淋洗实验,结果列入表4。由表4看出,从亚铁氰化钾钛上淋洗 Cs^+ 是相当困难的。当采用 $5\text{mol/L NH}_4\text{NO}_3$ - 1mol/L HNO_3 作淋洗液时,最大淋洗百分数不超过40%。为了从亚铁氰化钾钛上淋洗 Cs^+ ,需要寻找合适的淋洗剂。

表4 淋洗实验结果

流出液体积/ml	11	23	42	62	82	120	152
淋洗百分数/%	8.9	16.1	27.7	29.9	31.4	32.0	33.2

注:淋洗液为 $5\text{mol/L NH}_4\text{NO}_3$ - 1mol/L HNO_3 ;流速为 8ml/h 。

3 结 论

(1)采用溶胶-凝胶法可以制得球形亚铁氰化钾钛无机离子交换剂。球形亚铁氰化钾钛具有良好的机械稳定性和水力学性能,适合于离子交换柱运行。

(2)亚铁氰化钾钛对铯有较高的交换容量和选择性,在 1mol/L HNO_3 的高含盐量的模拟高放废液中,其静态交换容量约为 1mmol/g 。

(3)采用双柱串联方法可以同时获得较低的 Cs^+ 的穿透率和较高的动态交换容量。 Cs^+ 的穿透率为0.1%时,亚铁氰化钾钛对 Cs^+ 的动态交换容量可达 0.81mmol/g 。

(4)亚铁氰化钾钛对 Cs^+ 的交换是个较慢的过程,交换平衡时间很长。静态交换容量仅为 1mmol/g , Cs^+ 的淋洗也很困难。为了满足从高放废液中去除铯的工艺要求,需要合成具有更高交换容量、交换平衡快的球形亚铁氰化钾钛交换剂,还需要寻找合适的淋洗液或进一步的处置方法。

参 考 文 献

- Schulz WW, Bray LA. Solvent Extraction Recovery of By-product ^{137}Cs and ^{90}Sr From HNO_3 Solution-A Technology Review and Assessment. Sep Sci Technol, 1987, 22(2-3): 191.
- 孙兆祥, 韩俊, 刘正浩, 等. 新型复合无机离子交换剂磷酸钛-AMP 回收 ^{137}Cs 的研究. 核化学与放射化学, 1983, 5(4): 257.
- Loewenschuss H. Metal Ferrocyanide Complexes for the Decontamination of Cesium From Aqueous Radioactive Waste. Radioact Waste Manage, 1982, 2(4): 327.
- Kouřim V, Lazniček M, Doležal J. Cesium Salts of Titanium, Zirconium and Thorium Cyanoferrates (I). J Radioanal Chem, 1974, 21: 355.
- Caletka R, Konečný C. Adsorption Properties of Titanium (IV) Hexacyanoferrate (I). J Radioanal Chem, 1976, 30: 119.
- Sipos-Galiba I, Lieser KH. Comparison of the Properties of Inorganic Ion Exchangers With Respect to the Separation of the Fission Products Cesium and Strontium. Radiochem Radioanal Letters, 1980, 42 (4-5): 329.
- Urbanek V, Dolezal J. Preparation of UO_2 Dense Spherical Particles by the Sol-Gel Technique. Nuclear Power and Fuel Cycle, IAEA-CN-36/469, 1977, 3: 367.
- 徐志昌, 张萍, 唐亚平, 等. 制备致密 UO_2 微球的全胶凝方法. 核科学与工程, 1994, 14(1): 50.

REMOVAL OF Cs FROM HIGH LEVEL RADIOACTIVE LIQUID WASTE WITH POTASSIUM TITANIUM HEXACYANOFERRATE

JIANG CHANGYIN WANG SHIZHU SONG CHONGLI

SUN YONGXIA WANG QIUPING XU SHIPING

(*Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, P. O. Box 1021, Beijing 102201*)

ABSTRACT

Spherical potassium titanium hexacyanoferrate has been synthesized by sol-gel method as an inorganic ion exchanger. Its ion exchange properties for Cs are studied. The experimental results show that this material behaves good mechanical stability, excellent hydrodynamic characteristic in an ion exchange column and very high selectivity for Cs. In a simulated acidic high level radioactive liquid waste (HLLW) solution containing 450g/l of various nitrates, the static exchange capacity for Cs is about 1.0 mmol/g, and the dynamic exchange capacity tested in column process is about 0.81 mmol/g.

Key words Potassium titanium hexacyanoferrate Inorganic ion exchanger HLLW
Cs