

# 水合五氧化二锑-磷钼酸铵复合 交换剂的合成及性能研究\*

李玉红 刘正浩 孙兆祥

(北京师范大学应用化学研究所, 北京 100875)

研究了水合五氧化二锑-磷钼酸铵复合无机离子交换剂的制备和交换性能。用 X 射线衍射分析和 X 射线能谱分析法测定了交换剂的组成和结构。结果表明, 此复合交换剂非常稳定, 对  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  都有较好的选择性。

关键词 水合五氧化二锑 磷钼酸铵 复合无机离子交换剂  $^{137}\text{Cs}$   $^{90}\text{Sr}$

中图分类号 O · 611.4

从高放废液中分离和回收 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 等核素, 是高放废液综合利用与安全处置的重要课题之一。由于无机离子交换剂具有耐高温、耐辐射和选择性好的特点而受到各国的重视。在众多的无机离子交换剂中, 对  $\text{Cs}^+$  离子选择性好的有磷钼酸铵(AMP)<sup>[1]</sup>、亚铁氰化物等。磷钼酸铵是微晶体, 不能直接用于柱操作, 因而影响其实际应用。文献[2, 3]曾以磷酸钛为基体, 经化学处理后将 AMP“镀”在磷酸钛(TiP)表层, 生成 TiP-AMP 复合无机离子交换剂, 既解决了 AMP 的成型问题, 又提高了 TiP 对  $\text{Cs}^+$  的交换容量。对  $\text{Sr}^{2+}$  选择性较好的无机离子交换剂是水合五氧化二锑(HAP), 它能有效地从酸性介质中吸附放射性核素 $^{90}\text{Sr}$ <sup>[4, 5]</sup>。本文旨在以 HAP 为基体, 将 AMP 复合于它的表层, 制备一类新的复合无机离子交换剂, 同时研究其对裂片核素 $^{137}\text{Cs}$ 和 $^{90}\text{Sr}$ 的吸附性能。

## 1 实验部分

### 1.1 复合交换剂的制备

1.1.1 基体 HAP 的制备 将 50 mL  $\text{SbCl}_5$  在搅拌下滴加到 30 蒸馏水中, 温度控制在 30~35, 滴加完毕后继续搅拌 1 h。然后置于 30 水浴中陈化 3 d, 过滤, 用 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗涤以除去  $\text{Cl}^-$ 。在 60 烘干, 在 0.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  中自然裂成粒状产品, 选粒径为 0.149~0.420 mm 产品备用。

\* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1997-07-21 收到修改稿日期: 1997-12-15

李玉红: 女, 24 岁, 放射化学专业, 硕士生

1.1.2 复合 干法复合: 取粒径为 0.149~0.420 mm 经 150 烘烤 6 h 的 HAP 样品 5 g 于烧杯中, 加入 10 mL 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 浸泡 24 h。倾去 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 加入 50 mL 镀液(49 mL 50 g/L 钼酸铵溶液加 1 mL 浓 HNO<sub>3</sub>), 搅拌, 加热到 40 , 放置 12 h。倾去清液和微小颗粒, 用蒸馏水洗 2 次, 再加入镀液, 重复上述操作 5~7 次, 即可得到黄色的 HAP-AMP 复合交换剂。

湿法复合: 取 10 g 除去 Cl<sup>-</sup> 的胶状 HAP 滤饼, 加入 2 mL 45% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 搅匀, 静置 6 h。加入 3 g 粉状钼酸铵和 2 mL 6 mol/L HNO<sub>3</sub>, 搅拌至 HAP 由白色胶状物变成黄色胶状物后, 静置 12 h。在 250 下烘烤 6 h, 在 0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 中自然裂成粒状产品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烘烤温度的影响

2.1.1 烘烤温度对基体 HAP 性能的影响 取粒径为 0.149~0.420 mm 经 60、250、300、350 和 400 烘烤 6 h 的 HAP 样品各 0.1 g, 分别加入 10 mL 2 mmol/L Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 溶液酸度为 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub>, 振荡 24 h, 用等离子发射光谱法测定溶液中 Sr<sup>2+</sup>, 计算出分配系数 K<sub>d</sub>, 结果列入表 1。从表 1 可知, 进行干法复合时, 基体 HAP 应选用 150~250 烘烤过的样品。考虑到烘烤温度对比表面的影响, 所以复合时基体 HAP 一般选用 150 进行烘烤。

表 1 烘烤温度对 HAP 吸附 Sr<sup>2+</sup> 性能的影响

Table 1 Influences of baking temperature to selectivity for Sr<sup>2+</sup> of HAP

t/	60	150	250	300	350	400
K <sub>d</sub>	44.67	251.19	199.53	158.49	100.00	39.80

2.1.2 烘烤温度对复合交换剂性能的影响 取上述两种方法制备的 HAP-AMP 样品, 经 60、150、250 和 300 烘烤 6 h。用相同方法测其对 Sr<sup>2+</sup> 的分配系数, Cs<sup>+</sup> 的 K<sub>d</sub> 是用加入 <sup>134</sup>Cs 指示剂, 通过测放射性计数的方法进行测定, 结果示于图 1。由图 1 可知, 干法复合样品烘烤温度选 300 , 湿法复合样品烘烤温度选 150 。

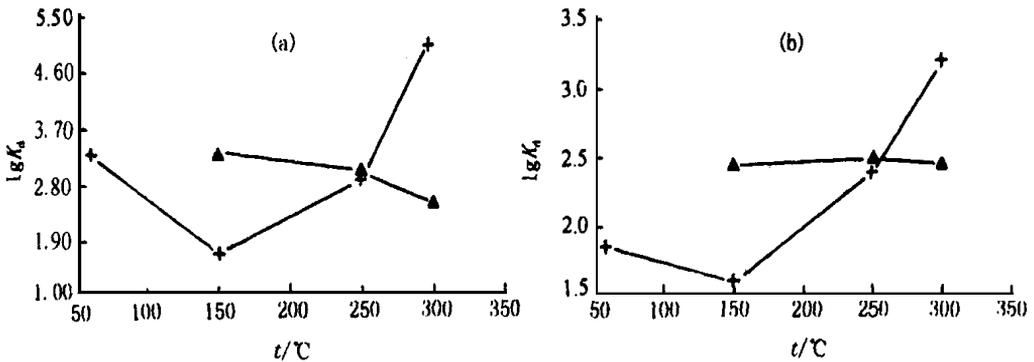


图 1 复合交换剂烘烤温度与选择性的关系

Fig 1 The relation of the selectivity of HAP-AMP and baking temperature

+ ——干法(dried method), Δ ——湿法(wet method)

(a) ——Sr<sup>2+</sup>, (b) ——Cs<sup>+</sup>

## 2.2 复合交换剂的稳定性

**2.2.1 化学稳定性** 称取 50 mg 复合交换剂于 20 mL 不同介质的溶液中振荡 24 h 后, 干法复合的交换剂溶液澄清, 而湿法复合的交换剂在 0.1 mol/L 的酸性介质中出现轻微浑浊, 用等离子发射光谱法测定清液中 P、Mo 的含量, 计算复合交换剂 P、Mo 损失的百分数( $w$ ), 结果列入表 2。结果表明, 干法复合材料的稳定性大于湿法复合材料, 湿法复合材料在 0.1 mol/L 的酸介质中会出现轻微浑浊。

表 2 酸溶液中复合交换剂的化学稳定性

Table 2 The stability of HAP-AMP in acid solutions

介质 (medium s)	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$w(\text{P})/\%$		$w(\text{Mo})/\%$	
		干法(dried method)	湿法(wet method)	干法(dried method)	湿法(wet method)
HNO <sub>3</sub>	0.1	0.076		0.139	
	2.0	0.064	0.063	0.324	0.910
HCl	0.1	0.041		0.148	
	2.0	0.041	0.049	0.349	0.199
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	0.053		0.159	
	2.0	0.173	0.560	0.453	0.921

**2.2.2 辐照稳定性** 将干法复合交换剂 70 mg 置于玻璃小瓶中, 加入 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 10 mL, 放于钴源中经 225 kGy 辐照后, 发现交换剂粒度没有变化, 溶液清澈透明。再振荡 60 h, 达到平衡, 测其  $Q$  与  $K_d$ 。以辐照前为参比, 计算辐照后的变化, 结果列入表 3。结果表明, 其辐照前后对 Cs<sup>+</sup> 和 Sr<sup>2+</sup> 的吸附性能变化很小。

表 3 复合交换剂的辐照稳定性

Table 3 The radiation stability of HAP-AMP

	$Q/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$		$\lg K_d$	
	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
辐照前(before radiation)	0.187	0.27	1.91	3.41
辐照后(after radiation)	0.192	0.28	1.93	3.37

**2.2.3 水力学性能** 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, 需碾碎和筛分后方可使用, 而且在柱式操作中易粉化粘结, 使柱子通量减小甚至堵塞。用干法复合材料装柱, 用 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 配制模拟高放废液, 连续运行 7 d, 流速保持稳定, 并能容易地从柱中卸料, 交换剂保持良好的颗粒状, 无任何粘结现象。

## 2.3 复合交换剂的组成与结构分析

**2.3.1 X 射线衍射分析** 复合交换剂的基体 HAP 是具有立方晶胞结构的层状聚合物, 取两种方法制备的复合交换剂进行 X 射线衍射分析, 观察晶胞参数变化, 结果列入表 4。表 4 结果表明, 复合交换剂的晶胞参数发生了变化, 而且复合方法不同变化也不同。说明两种材料结合在一起不是一种简单的叠加, 其结构发生了一定的变化。

表 4 不同样品的晶胞参数

Table 4 Cell parameters of different samples

样品 (samples)	晶胞参数 (cell parameter) / nm
HA P	1.037108
HA P-AM P (干法 (dried method))	1.033615
HA P-AM P (湿法 (wet method))	1.031703

2.3.2 X 射线能谱分析 (EDX) 取两种方法制得的复合交换剂进行 EDX 分析, 以确定在 HA P 表层生成的黄色物质是否为 AM P, 结果示于图 2。图 2 结果表明, 在 HA P 表层生成的黄色物质是由 P 和 Mo 两种元素组成, 确证其为 AM P。

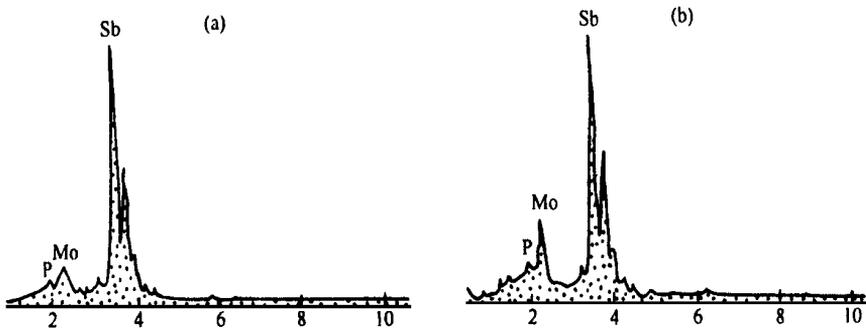


图 2 HA P-AM P 的 EDX 图

Fig 2 EDX spectrum of HA P-AM P prepared through dried method and wet method

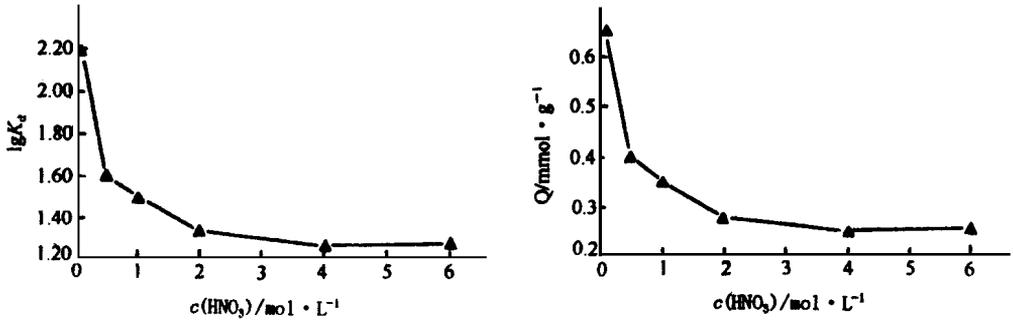
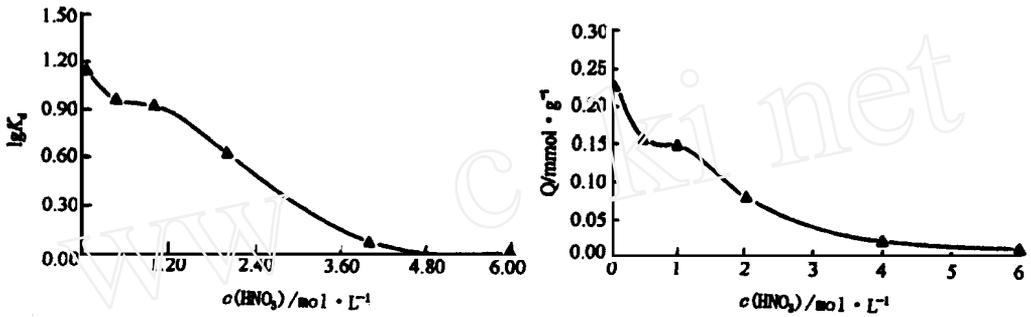
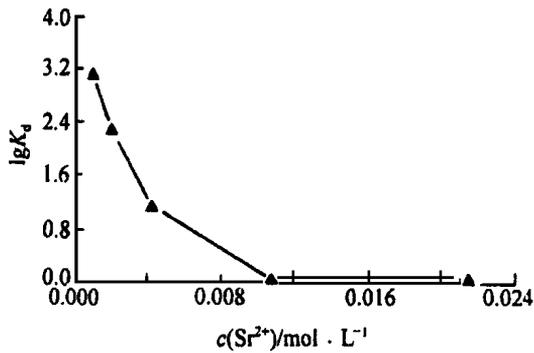
(a) —— 干法 (dried method), (b) —— 湿法 (wet method)

2.4 复合交换剂的交换性能

2.4.1 酸度对交换性能的影响 在不同的酸度条件下, 复合材料对 Cs<sup>+</sup> 和 Sr<sup>2+</sup> 交换性能的影响实验结果分别示于图 3、图 4。由图 3、4 可知, 酸度对交换容量 (Q) 和分配系数 (K<sub>d</sub>) 都有影响, 随酸度增大, Q 和 lgK<sub>d</sub> 值都减小。当酸度增大到一定值时, Q 和 lgK<sub>d</sub> 值不再减小。这可能是由于交换剂对离子的吸附不是完全的离子交换, 还存在吸附等过程。

2.4.2 料液浓度对交换剂性能的影响 在酸性料液中被交换的离子浓度不同, 其分配系数 (K<sub>d</sub>) 与交换容量 (Q) 也不同, K<sub>d</sub> 与 Q 随料液酸度与被交换离子浓度的变化而变化。测定不同料液浓度时的 K<sub>d</sub> 与 Q 值, 对研究分析交换剂的实际应用是有益的。测定方法同前, 结果示于图 5 和图 6。从图 5、6 可以看出, 随 Sr<sup>2+</sup> 浓度增大, lgK<sub>d</sub> 明显减小, 浓度大于 0.01 mol/L 以后, lgK<sub>d</sub> 无明显变化。Q 值变化趋势是随料液浓度增大而增大, 但变化不太规则, 需进行精确测定。对 Cs<sup>+</sup> 交换的影响是随 Cs<sup>+</sup> 浓度增大, Q 值逐渐增大, lgK<sub>d</sub> 逐渐减小。

2.4.3 杂质离子存在对 Sr<sup>2+</sup>、Cs<sup>+</sup> 交换容量的影响 在 2 mmol/L Sr<sup>2+</sup> 或 Cs<sup>+</sup> 离子溶液中, 加入 2 mmol/L Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup> 共 6 种离子, 配成酸度为 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 的料液。加入交换剂后, 振荡 60 h, 达到平衡后用前述方法测定干法复合交换剂对 Sr<sup>2+</sup> 和 Cs<sup>+</sup> 的 K<sub>d</sub> 与 Q 值, 结果列入表 5。由表 5 可见, 杂质离子存在对 Sr<sup>2+</sup> 和 Cs<sup>+</sup> 的 K<sub>d</sub> 与 Q 值影响较小。

图 3 酸度对交换剂吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的影响Fig 3 Influences of acidity to  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption of HA P-AM P图 4 酸度对交换剂吸附  $\text{Cs}^+$  的影响Fig 4 Influences of acidity to  $\text{Cs}^+$  adsorption of HA P-AM P图 5  $\text{Sr}^{2+}$  离子浓度与交换剂交换性能的关系Fig 5 Relation of  $c(\text{Sr}^{2+})$  and adsorption capabilities of HA O-AM P

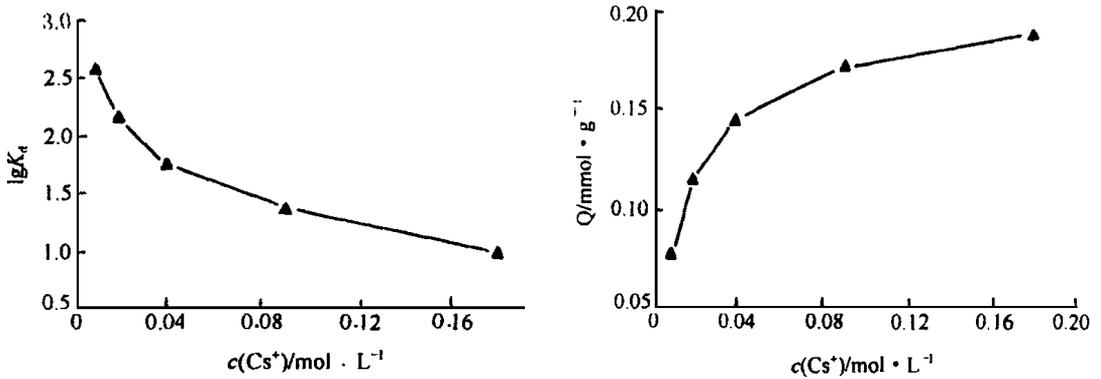


图 6  $\text{Cs}^+$  离子浓度与交换剂交换性能的关系

Fig 6 The relation of  $c(\text{Cs}^+)$  and adsorption capabilities of HAP-AMP

表 5 杂质离子对交换剂性能的影响

Table 5 Influences of other ions to adsorption capabilities of HAP-AMP

	$Q/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$		$\lg K_d$	
	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$
无杂质离子 (without other ions)	0.185	0.27	1.92	3.41
含杂质离子 (with other ions)	0.175	1.87	0.27	3.19

### 3 结 论

(1) HAP-AMP 复合交换剂的化学稳定性、耐辐照性和水力学性能都很好, 作为交换剂可用于柱操作。

(2) HAP-AMP 复合交换剂对  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^+$  都有较好的选择吸附, 可望用于放射性废液中  $^{90}\text{Sr}$  与  $^{137}\text{Cs}$  的处理。

(3) 不同条件制备的 HAP-AMP 复合交换剂交换性能有差别, 从稳定性及实际应用考虑干法制备的交换剂优于湿法制备的交换剂。

(4) 烘烤温度对 HAP-AMP 复合交换剂性能影响较大, 一般情况下可选用 250 烘烤过的样品。

(5) HAP-AMP 复合交换剂与其它无机离子交换剂一样, 其吸附性能受料液酸度及浓度的影响较大。

(6) HAP-AMP 复合交换剂的晶胞参数明显小于基体 HAP 的晶胞参数, 表明复合交换剂结构不同于基体 HAP。

(7) HAP-AMP 复合交换剂的制备成功, 为不含磷酸根的基体与磷钼酸铵的复合提供了新思路, 复合机理及实际应用的工艺参数尚需进一步深入研究。