

亚铁氰化钾钛从模拟高放废液中去除 Cs⁺ 冷实验研究

孙永霞 宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

研究了无机离子交换剂亚铁氰化钾钛从模拟高放废液中去除 Cs 的双柱串级冷实验。结果表明:当模拟废液中 Cs 的质量浓度为 0.50g/l、酸浓度为 1.10mol/l、流速为 2.70ml/h、柱 I 的穿透率大于 90% 时,干交换剂的交换容量为 0.745mmol/g,柱 II 的穿透率为 1% 时,双柱中干交换剂总的交换容量为 0.640mmol/g。

关键词 亚铁氰化钾钛 模拟高放废液 铯 离子交换

文献[1]研究了用全分离流程处理高放废液。该流程用 TRPO 萃取分离超铀元素和裂片元素⁹⁹Tc,使高放废液变为非 α 高放废液,然后用冠醚萃取除去 Sr,亚铁氰化钾钛除去 Cs,最终变为非 α 中低放废液,进而水泥固化地表处置。得到的超铀元素和⁹⁹Tc,可用嬗变法使其成为稳定的或短寿命核素。⁹⁰Sr 和¹³⁷Cs 可以制成热源或辐射源,也可以装罐储存。

由于无机离子交换剂亚铁氰化物对铯具有很高的选择性和离子交换容量,它有望作为放射性废液中去除¹³⁷Cs 的材料而受到人们的关注^[2-4]。芬兰 Loviisa 核电站采用亚铁氰化钴钾去除铯,已进入工厂规模级柱式操作实验并且已得到了第一批实验结果^[5]。本文在文献[1]基础上,用双柱串级实验验证亚铁氰化钾钛去除铯的效果,为热实验的进行做准备。

1 实验部分

1.1 试剂

模拟酸性高放废液取自经 TRPO 和冠醚萃取后的萃余液,其组成列入表 1。亚铁氰化钾钛交换剂是用溶胶-凝胶法制备^[1],80℃ 下干燥 4h 后干法筛分(0.25-0.42mm)。交换剂的物理性质列入表 2。

收稿日期:1995-07-26 收到修改稿日期:1995-12-27

表1 模拟酸性高放废液的组成

元素	Cs	Fe	K	Ti	Rh	其他
$\rho/g \cdot l^{-1}$	0.50	3.95	0.065	0.0213	0.00016	70.65

注: H⁺ 浓度为 1.10 mol/l

表2 交换剂的物理性质

粒径/mm	溶胀体积/ml	含水率	静态交换容量/ $mmol \cdot g^{-1}$
0.25-0.42	1.33	湿交换剂为 50%, 80°C 下干燥 2h 后为 20%-25%	0.930

1.2 仪器

离子交换柱:由玻璃制成,柱内径 6.3mm,有效柱高度为 43mm,有效柱体积为 1.33ml,内装 1.0g 交换剂,柱高/柱径=6.8。BSZ-160 自动收集器,上海沪西仪器厂;DBB-320 多功能自动电子蠕动泵,象山石浦生化电子仪器厂;180-80 Zeeman 原子吸收分光光度计,日本 HITACHI 公司;1091 Disk Memory 热重分析系统,美国杜邦公司。

1.3 穿透曲线的测定

实验装置如图 1 所示。取 0.25-0.42mm 交换剂,在 0.5 mol/l HNO₃ 中浸泡 24h,经抽滤除去树脂表面气泡后装柱,柱 I 和柱 II 都装有 1g 树脂。原始料液由分液漏斗放出,流经离子交换柱,蠕动泵控制料液流速为 2.70ml/h。柱 I 流出液再流经柱 II 后,由自动收集器收集并分析其中 Cs⁺、K⁺、Fe³⁺、TiO₂²⁺ 及 H⁺ 的含量。Cs⁺、K⁺、Fe³⁺、TiO₂²⁺ 离子用原子吸收分光光度法测定。采用电位滴定法测定模拟料液和流出液的酸浓度。Cs⁺ 的穿透率由下式计算:

$$R = (c/c_0) \times 100\%$$

式中, R 为穿透率; c 和 c₀ 分别为流出液和原始料液中的 Cs 浓度。

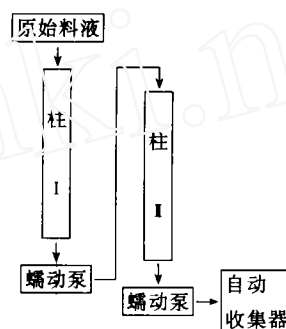


图1 实验装置示意图

2 结果和讨论

2.1 流出液体积与 Cs⁺ 穿透率的关系

实验结果如图 2 所示。从图 2 看出,当柱 I 流出液为 140ml 时,穿透率为 1%;双柱流出液为 390ml 时,穿透率为 1%。

2.2 交换容量与 Cs⁺ 穿透率的关系

表 3 给出了 Cs⁺ 的穿透率与交换容量之间的关系。从表 3 看出,当 Cs⁺ 的穿透率为 1% 时,柱 I、II 的吸附容量分别为 0.480、0.540 mmol/g。由此表明:亚铁氰化钾钛对模拟料液中的 Cs⁺ 有较高的交换容量。

表3 Cs⁺ 的穿透率与交换容量的关系

穿透率/%	0.1	1.0	90.0
柱 I 交换容量/ $mmol \cdot g^{-1}$	0.410	0.480	0.745
柱 II 交换容量/ $mmol \cdot g^{-1}$	0.460	0.540	

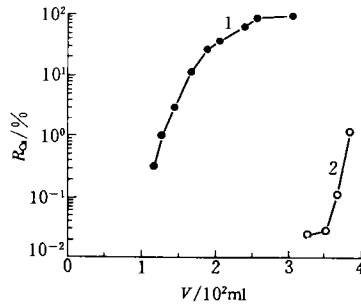


图 2 流出液体积与 Cs⁺ 穿透率的关系
1—柱 I, 2—柱 II

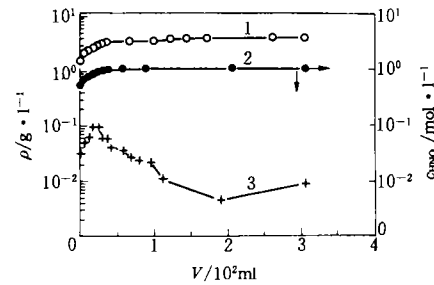


图 3 Fe³⁺、TiO₂²⁺、H⁺ 浓度与流出液体积的关系
1—Fe³⁺, 2—HNO₃, 3—TiO₂²⁺

2.3 Fe³⁺、TiO₂²⁺、H⁺ 等离子浓度与流出液体积的关系

实验结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,模拟高放废液流经交换柱的初始阶段,这些离子被吸附的量较多,随着流出液体积的增加,交换剂吸附这些离子的量逐渐减少。由于料液中所含的 TiO₂²⁺ 离子极少,树脂上有部分 TiO₂²⁺ 被溶解,随着流出液体积的增加,溶解的 TiO₂²⁺ 越来越少,当流出体积为 100ml 后(此时 Cs⁺ 的穿透率为 0.1%),有少量的 TiO₂²⁺ 被吸附,Fe³⁺、H⁺ 等离子不被树脂所吸附。从图 3 中可看出,溶液中这些离子的浓度在流出液体积为 50ml 时变化较明显。

2.4 流出液体积与交换剂上 K⁺ 离子交换的关系

实验结果列入表 4。由表 4 可以认为交换剂上的 K⁺ 离子主要是与溶液中 Cs⁺ 离子进行交换。

表 4 流出液体积与交换剂上 K⁺ 交换的关系

V/ml	0.01	1.7	7.1	13.1	19.1	25.1	31.1
Q/mmol · g ⁻¹	0.505	0.368	0.183	0.095	0.043	0.031	0.005

2.5 料液中主要组分在吸附前、后的变化

实验结果列入表 5。当流出液体积为 140ml,即柱 I Cs⁺ 的穿透率为 1%时,流出液的酸浓度、Fe³⁺ 离子的浓度没有变化,TiO₂²⁺ 离子有少量吸附,贵金属 Rh 浓度无变化。

表 5 料液中主要组分在吸附前、后的变化

组成	Cs	Fe	Ti	K	Rh	H ⁺
$\rho_0/g \cdot l^{-1}$	0.50	3.95	0.0213	0.065	0.00016	1.10/mol · l ⁻¹
$\rho/g \cdot l^{-1}$	0.005	3.95	0.0075	0.0475	0.00016	1.16/mol · l ⁻¹

注: ρ_0, ρ 分别为原始料液和柱 I 的穿透率为 1% 时流出液中各离子的质量浓度

2.6 交换剂组成在吸附前、后变化

分析交换剂吸附前、后的组分,结果列入表6。由表6可以得出:交换剂中 K⁺减少,Cs⁺增加,表明是交换剂中 K⁺与料液中 Cs⁺进行交换。

表6 交换剂组成在吸附前、后的变化

交换剂组成	Q ₀ /mmol·g ⁻¹	R ₀	Q ₁ /mmol·g ⁻¹	R ₁	Q ₂ /mmol·g ⁻¹	R ₂
Fe	2.09	1.00	1.85	1.00	2.65	1.00
K	2.37	1.24	0.0083	0.0045	0.03	0.0113
Ti	2.78	1.85			2.17	0.819
Cs	0	0	0.745	0.403	0.540	0.203

注:Q₀、R₀、Q₁、R₁、Q₂、R₂分别为交换剂未吸附、柱 I 穿透率大于 90%、柱 I 穿透率为 1%时的交换容量和相对摩尔分数。相对摩尔分数是指分别以未吸附、柱 I 穿透率为 90%、柱 I 穿透率为 1%时,每克干交换剂中所含其它元素的摩尔数与铁的摩尔数的比值

3 结论

双柱串级冷实验结果表明,无机离子交换剂亚铁氰化钾钛对 Cs⁺具有较高的交换容量;在 Cs⁺ 穿透率为 1%、90%时,干交换剂对 Cs⁺ 的动态交换容量分别为 0.480mmol/g 和 0.745mmol/g。该交换剂可以用作高放废液中去除和固定 Cs⁺ 的材料。

参 考 文 献

- 姜长印,王士柱,宋崇立,等.用亚铁氰化钾钛从高放废液中去除铯的研究.核化学与放射化学,1995,17(2):99-104.
- Ganzerli Valentini MT,Stella R,et al.Characterization of Copper Hexacyanoferrate(Ⅱ) and (Ⅲ) With Reference to Their Use as Cesium Absorbers. J Radioanal Nucl Chem,Articles,1986,102:99-110.
- Lehto J,Harjula R. Separation of Cesium Form Nuclear Waste Solutions With Hexacyanoferrate (Ⅱ) and Ammonium Phosphomolybdate. Solvent Extr Ion Exch,1987,5(2):343-352.
- Bartos B,Loos-Neskovic C. Use of Composite Sorbents Containing Insoluble Hexacyanoferrates (Ⅱ) for Radiocesium Removal From Reactor Waste Solutions. Sepc Publ R Soc Chem,1993,122(Ion Exchange Processes:Advances and Applications):63-72.
- Harjula R,Lehto J. An Industrial-Scale Process for the Removal of Cesiums-137 Utilizing Hexacyanoferrate Columns-Development and First Run. Sepc Publ R Soc Chem, 1993,122(Ion Exchange Processes:Advances and Applications):73-80.

INACTIVE EXPERIMENT ON REMOVAL Cs⁺ FROM SIMULATED HLLW BY POTASSIUM TITANIUM HEXACYANOFERRATE

Sun Yongxia Song Chongli

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

ABSTRACT

Removal of Cs from simulated HLLW by an inorganic ion exchanger, potassium titanium hexacyanoferrate, is studied. The results show that potassium titanium hexacyanoferrate as ion exchanger can be used for removal of Cs⁺ from simulated HLLW. The exchange capacity of Cs⁺ for dried exchanger for the column I over the breakthrough of 90% is 0.745mmol/g when Cs⁺ concentration of feed is 0.50g/l, feed acidity is 1.10mol/l and the flow rate is 2.70ml/h (2.03 bed volumes/h). The exchange capacity for dried exchanger of two-columns on the same conditions is 0.640mmol/g at the breakthrough of 1% in the column II.

Key words Potassium titanium hexacyanoferrate Simulated HLLW Cs Ion exchanger