

Tl_2O_3 晶体和 $\text{Tl}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 复合变体 对铀的吸附及其辐照稳定性*

金琪新 宋胤杰¹⁾ 宋大康²⁾ 姜立强¹⁾ 赵爱民¹⁾

(兰州辐照技术开发中心, 兰州 730050)

1) (兰州大学现代物理系, 兰州 730000)

2) (兰州大学材料科学系, 兰州 730000)

用 X 射线粉末衍射分析(XRD)及红外光谱(IR)方法研究了 Tl_2O_3 晶体中非晶态 SnO_2 的存在导致形成新的变体的过程; 同时研究了 $\text{Tl}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 水合氧化物及其复合变体的辐照稳定性。结果表明, 非晶态 SnO_2 的存在有助于由锐钛矿和金红石共同组成的 Tl_2O_3 复合晶体转变为单一的锐钛矿。 $\text{Tl}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 及其复合变体良好的辐照稳定性为其用于核废料的处理提供了有利的条件。

关键词 X 射线粉末衍射分析(XRD) 红外光谱(IR) 辐照稳定性 Tl_2O_3 晶体 复合变体 铀
中图分类号 O 647. 314

文献[1—4]报道了重要的无机离子交换剂——水合氧化物的性质及其与一些离子的相互作用。单一的非晶态 SnO_2 、 Tl_2O_3 及其复合水合氧化物和水合 Tl_2O_3 晶体与铀的相互作用, 受到人们的关注^[5—8]。从核工业应用角度出发, 人们还特别关注这类材料的辐照稳定性。本文旨在研究 Tl_2O_3 晶体中引入非晶态 SnO_2 而导致形成新的变体的同时, 对所合成的氧化物进行长时间大剂量率的辐照, 通过对辐照前后样品的 X 射线粉末衍射分析(XRD)和红外光谱(IR)分析, 检验其辐照稳定性。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), AR, 天津; 四氯化钛(TiCl_4), CP, 上海; HY-2 调速多用振荡器, 深圳; PHS-3 型精密酸度计, 上海; 721 型分光光度计, 上海; Nicolet 170 SXFT-IR 光谱仪, 美国; Rigaku-2400 X 射线粉末衍射仪, 日本; Dupont 1090 自动热分析仪, 美国; 活度为 $4.81 \times 10^{15} \text{Bq}$ ^{60}Co γ 辐照源。

* 核工业科学基金资助项目

收稿日期: 1996-09-03 收到修改稿日期: 1997-08-25

金琪新: 男, 58 岁, 放射化学专业, 高级工程师

1.2 氧化物的制备及鉴定

氢型非晶态 SD_2 、 TiD_2 及其复合水合氧化物用直接沉淀法^[6]制得。然后,以氢型非晶态氧化物为原料,按文献[7]和[8]分别制得 TiD_2 晶体和含非晶态 SD_2 的 TiD_2 晶体(即 $\text{TiD}_2\text{-SD}_2$ 复合变体)。对所合成的上述水合氧化物的鉴定分析,采用化学分析、IR、XRD 及 TGA 方法。

1.3 吸附性能与辐照稳定性

用静态法研究了所合成的水合氧化物对铀的吸附性能。固相中铀的量用差减法求得。铀浓度用分光光度法测定,以铀试剂Ⅲ作显色剂。辐照场的吸收剂量用化学剂量法标定。辐照剂量率分别为 0.793 和 1.902 kGy/h;辐照时间为 605 h;总吸收剂量依次为 480 kGy 和 1150 kGy。

2 结果和讨论

2.1 水合氧化物的化学组成

化学分析(用 H_2O_2 比色法测定复合物中的 Ti)和热重分析(TGA)表明,所合成的 4 种水合氧化物的组成依次为: (A) $2\text{SD}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (B) $2\text{TiD}_2 \cdot 3\text{SD}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; (C) $3\text{TiD}_2 \cdot 2\text{SD}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (D) $3\text{TiD}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。结晶水含量的相对误差 < 3%; Si 与 Ti 摩尔比的相对误差 < 1.5%

2.2 $\text{TiD}_2\text{-SD}_2$ 复合变体的形成

表 1 列出了样品 D ($3\text{TiD}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的 XRD 数据及锐钛矿和金红石的标准衍射数据。与标准衍射数据相比可以发现,样品 D 的 d 值为 0.3551 nm, 0.2382 nm, 0.1903 nm, 0.1698 nm, 0.1486 nm 和 0.1363 nm 的衍射峰应属于锐钛矿(101)。若将 d 值为 0.3266 nm 衍射峰的 I/I_0 归一化为 100,则 d 值为 0.2481 nm, 0.2190 nm 和 0.1685 nm 衍射峰的 I/I_0 值分别为 57, 33 和 90,与金红石(110)的标准衍射数据非常相近。因此可以肯定,这 4 个衍射峰属于金红石(110)。但需指出的是,锐钛矿对 d 值为 0.3266 nm 的衍射峰也有一定的贡献。可见,所合成的 TiD_2 晶体为锐钛矿(101)和金红石(110)的复合晶体,而其中以锐钛矿(101)为主。

表 1 样品 D 的 XRD 数据及锐钛矿和金红石的标准衍射数据
Table 1 XRD data of sample D and the standard XRD data of anatase and rutile

样品 D			锐钛矿		金红石	
d/nm	I/I_0		d^*/nm	I/I_0	d^*/nm	I/I_0
0.3551	100		0.351	100	0.325	100
0.3266	49	100	0.326	10	0.2482	50
0.2481	28	57	0.2425	10	0.2294	10
0.2382	30		0.2380	40	0.2185	40
0.2190	16	33	0.2335	10	0.2050	20
0.1903	32		0.1890	80	0.1685	80
0.1698	46		0.1699	50	0.1625	40
0.1685	44	90	0.1664	60	0.1479	20
0.1486	24		0.1480	60	0.1451	30
0.1363	18		0.1362	30	0.1359	40

注:表中仅列出了 $2\theta < 80^\circ$ 的数据

图 1 示出了非晶态 SD_2 导致 TiD_2 复合晶体发生变体的过程。从图 1 可以看出,尽管合成

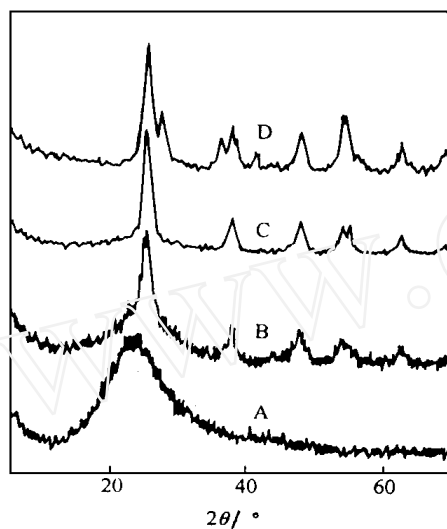


图 1 样品A,B,C,D 的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of samples A,B,C and D

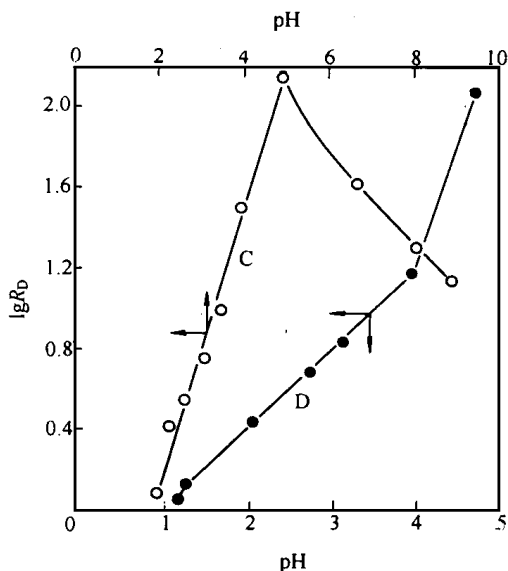


图 2 溶液 pH 值对样品 C、D 吸附铀的影响

Fig 2 The relationship of solution pH and uranium loading ($\lg R_D$) on samples C and D

25, UO_2^{2+} 的初始浓度为 28.7 mmol/L

A, B, C, D 各样品的条件相同, 但样品 A ($2\text{SD}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 显然仍以非晶态形式存在。样品 B ($2\text{TD}_2 \cdot 3\text{SD}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 中仍以非晶态 SD_2 为主, 但出现了新的晶体衍射峰, 它们应属于 TD_2 。样品 C ($3\text{TD}_2 \cdot 2\text{SD}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 中, 晶体衍射峰的强度增强, 非晶态衍射峰变小。D 是纯 TD_2 复合晶体的 XRD 图。比较图 1 中 B, C 和 D 可以发现, 与样品 D 不同的是, 在非晶态 SD_2 存在时, 相同条件下合成的 TD_2 晶体为单一的锐钛矿 (101)。

2.3 非晶态 SD_2 的存在对 TD_2 晶体吸附铀的影响

样品 C ($3\text{TD}_2 \cdot 2\text{SD}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和样品 D ($3\text{TD}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 对铀的吸附与溶液 pH 值之间的关系示于图 2。由图 2 可见, 在 $\text{pH} \approx 1-4$ 时, 氧化物吸附铀的量随 pH 值的升高而增大; 样品 C 和 D 的 $\lg R_D$ -pH 直线 (R_D 为固液两相中铀的平衡浓度之比) 的斜率分别为 0.65 和 0.40, 均小于 1, 即小于非晶态纯 TD_2 和 SD_2 吸附铀时在此 pH 范围的斜率^[5]。这表明: 两种晶体对铀的吸附机理都不是简单的离子交

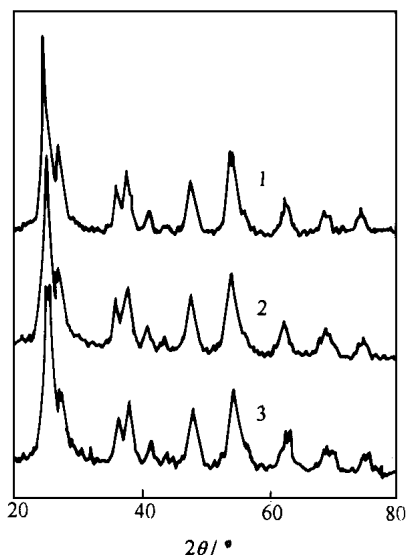
图 3 辐照前后 TD_2 复合晶体的 XRD 图

Fig 3 XRD patterns of composite crystal TD_2 with and without irradiation
D/kGy: 1—0, 2—480, 3—1150

换过程;若转移到固相的铀的量相同,则由固相交换到溶液相的 H^+ 的量随样品中非晶态成分的增加而增加。当 $\text{pH} > 4\text{--}4.5$ 时,由于铀发生强烈水解, TiD_2 复合晶体上将有大量铀的沉淀物,致使 $\lg R_D$ 值剧增。然而,当非晶态 SD_2 存在于 TiD_2 晶体中时,在 pH 增加到一定程度 (> 4.5) 后,非晶态 SD_2 的表面基团 SO^- 将逐渐发挥作用, $\lg R_D$ 值迅速减小,从而使吸附行为趋向于非晶态 SD_2 和 TiD_2 吸附铀的机理^[5]。

2.4 水合氧化物的辐照稳定性

TiD_2 复合晶体(样品 D)经总吸收剂量分别为 0, 480 和 1150 kGy 辐照后所得到的 XRD 图示于图 3。由图 3 可见,辐照前后晶体的结构基本一致。这表明,如此大剂量的辐照并不能损坏 TiD_2 的晶体结构。

样品 A, C, D 辐照前后的 IR 数据列于表 2。波数为 $3425\text{--}3390\text{ cm}^{-1}$ 的强宽吸收峰,以及 $1635\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ 的弱中吸收峰应属于 H_2O 、 SDH 、 TDH 中的 OH 基团^[9],这可由样品在 150°C 下加热 10 h 后,以上吸收峰不复存在的事实得以确证。 1093 cm^{-1} 和 1039 cm^{-1} 的吸收峰应属于 SDH 的变形振动^[9]。表 2 最后一栏中所列的 IR 吸收峰分别属于 Si-O、Si-O-Ti 及 Ti-O 键的振动。当样品在吸收剂量 480 kGy 和 1150 kGy 辐照后,其 IR 图谱中除 1040 cm^{-1} 对应的极弱吸收峰外,凡是与 OH 基团有关的吸收峰全部消失,而其余归属于 Si-O、Si-O-Ti 以及 Ti-O 键振动的吸收峰的位置和强度均未改变。这清楚地表明:本文所研究的上述水合氧化物其基本结构也具有良好的辐照稳定性。

表 2 样品 A, C, D 辐照前后的 IR 数据

Table 2 IR data of samples A, C and D with and without irradiation				
样品		σ/cm^{-1}		
辐照前	A	3425(s, b) 1093(vs)	1635(w)	954(m) 800(w) 466(s)
	C	3393(vs, b) 1039(vs)	1635(m)	938(vs) 682(s) 436(s) 519(vs) 348(s) 308(s)
	D	3390(vs, b)	1620(w)	516(vs, vb) 348(s) 308(s)
辐照后	A			954(m) 800(w) 465(s)
	C	1040(vw)		937(vs) 682(s) 436(s) 520(vs) 349(s) 310(m)
	D			516(vs', vb) 349(s) 307(s)

3 结 论

TiD_2 中非晶态 SD_2 的存在,可导致由锐钛矿和金红石所组成的 TiD_2 复合晶体转为单一的锐钛矿。这种新的变体对铀的吸附作用有别于纯 TiD_2 复合晶体,特别是在高 pH 值条件下,由于变体中非晶态 SD_2 的表面基团 SO^- 的作用,使得该变体对铀的吸附能力明显增大。 TiD_2 、 SD_2 及其水合复合氧化物具有良好的辐照稳定性。

参 考 文 献

1 Ruvarac A. Group IV Hydroxides, Synthetic Inorganic Ion Exchangers In: Clearfield A, ed Inorganic Ion Exchange Materials Boca Raton, Florida: CRC Press Inc, 1982. 141

- 2 Abe M. Oxides and Hydrrous Oxides of Multivalent Metals as Inorganic Ion Exchangers In: Clearfield A, ed, Inorganic Ion Exchange Materials Boca Raton, Florida: CRC Press Inc, 1982 161
- 3 Dyer A. Recent Advances in Inorganic Ion Exchangers, In: Williams PA, Hudson MJ, eds Recent Developments in Ion Exchange 2 Proc Inter Conf Ion Exch'90, North East Wales Institute, Wrexham, Clwyd, UK, July 9—11, 1990, 43
- 4 Abe M. Ion Exchange Selectivities of Inorganic Ion Exchangers In: Marinsky JA, Marcus Y, ed Ion Exchange and Solvent Extraction Marcel Dekker Inc, NY, 1995, 381
- 5 Song Yinjie, Zhang Hui, Li Fuliang, et al The Sorption of Uranyl Ions on Silica-Titania Mixed-Hydrrous Gels J Radioanal Nucl Chem, Articles, 1995, 190(1): 155
- 6 宋胤杰, 张慧, 李付良, 等. 氢型 $\text{SD}_2\text{-TD}_2$ 复合水合氧化物胶体对铀的吸附和吸附过程的热力学函数. 兰州大学学报(自然科学版), 1998, 34(1): 1
- 7 Song Yinjie, Jiang Liqiang, Zhao Aimin, et al Ion Exchange/Adsorption Properties of Crystalline Compound of Anatase and Rutile J Radioanal Nucl Chem, 1997, 222(1-2): 75
- 8 Song Yinjie, Zhang Hui, Jiang Liqiang, et al Multifunction Adsorption Materials: I. Interaction of Uranium and Crystalline $\text{TD}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ Modified by Amorphous $\text{SD}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Indian J Chem, 1997, 36A (8): 677
- 9 Abe M. Synthesis and Ion Exchange Properties of Lithium Ion Selective Inorganic Ion Exchanger by Applying Ion Memory Effect, In: Recent Developments in Ion Exchange 2 Proc Inter Conf Ion Exch'90, North East Wales Institute, Wrexham, Clwyd, UK, July 9—11, 1990, 57

THE SORPTION OF URANIUM ON CRYSTALLINE TD_2 AND COMPOSITE MODIFICATION $\text{TD}_2\text{-SD}_2$ AND THE IRRADIATION STABILITY OF THE STUDIED MATERIALS

Jin Qixin Song Yinjie¹⁾ Song Dakang²⁾ Jiang Liqiang¹⁾ Zhao Aimin¹⁾

(Lanzhou Development Center of Radiation Technology, Lanzhou 730050)

1) (Department of Modern Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

2) (Department of Materials Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

ABSTRACT

XRD and IR are employed to monitor the modification processes of compound crystalline TD_2 in the presence of amorphous SD_2 . The radiation stability of TD_2 , SD_2 and their composite modification are also investigated. Amorphous SD_2 favors the formation of anatase (101) rather than rutile (110). The good irradiation stability of TD_2 , SD_2 and their composite modification provides the possibility of these materials in the treatment of radioactive wastes.

Key words XRD IR Radiation stability Crystalline TD_2 Composite modification Uranium